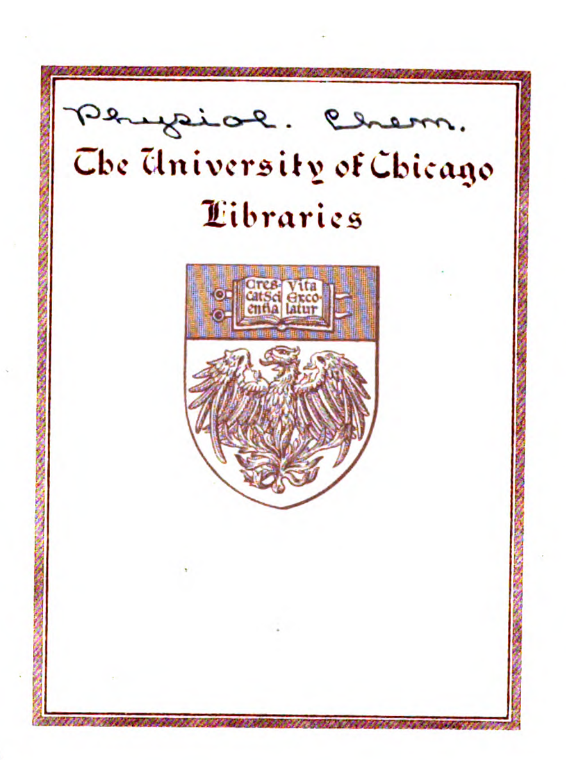
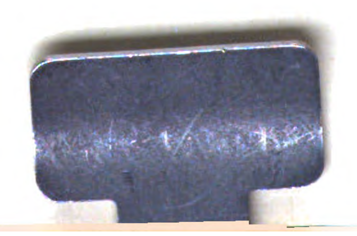
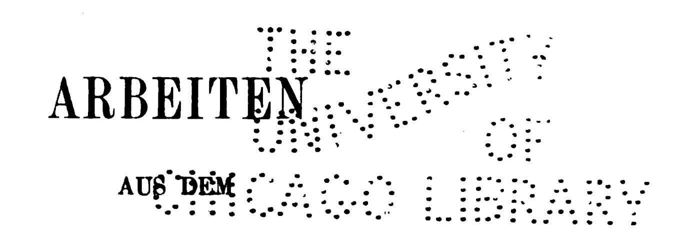



Physiol. Chem.
The University of Chicago
Libraries
Crescat Scientia
Vita Excolatur





ARBEITEN

AUS DEM

PHARMAZEUTISCHEN INSTITUT

DER UNIVERSITÄT BERLIN.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. H. THOMS,

PROFESSOR UND LEITER DES PHARMAZEUTISCHEN INSTITUTES
DER UNIVERSITÄT BERLIN.

DRITTER BAND
UMFASSEND DIE ARBEITEN DES JAHRES 1905.

MIT 7 TEXTFIGUREN UND 1 TABELLE.

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN — N., FRIEDRICHSTRASSE 105b
WIEN — I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1906.

VORWORT.

Die Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin erscheinen fortan in dem Verlage der Firma Urban & Schwarzenberg in Berlin-Wien.

Um in weiteren pharmazeutischen, medizinischen und chemischen Kreisen Interesse für das Unternehmen zu erwecken, wurde dem Buche ein Abschnitt eingefügt, der über die während des Berichtsjahres dem Handel übergebenen neuen Arzneimittel in chemischer und pharmakologischer Hinsicht ausreichende Auskunft gibt. Das mit dem deutschen Apothekerverein getroffene Abkommen, neu auftauchende Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel auf ihre chemische Zusammensetzung und ihr chemisches Verhalten zu prüfen, bestand auch im Berichtsjahre fort. Als Assistent für diese Abteilung war bis Oktober 1905 Herr Dr. F. Zernik, dann Herr Dr. J. Kochs tätig. Die von diesen Herren unter Heranziehung einiger anderer Herren Mitarbeiter des Institutes ausgeführten zahlreichen Analysen von Arzneimitteln, Spezialitäten und Geheimmitteln, welche in gewissen Zwischenräumen in der Apotheker-Zeitung veröffentlicht wurden, haben außer in Fachkreisen auch bei verschiedenen Aufsichtsbehörden Nord- und Süddeutschlands lebhaftes Interesse gefunden und Zuschriften von diesen mit dem Ersuchen um regelmäßige Zustellung der Analysenergebnisse zur Folge gehabt. Die betreffenden Arbeiten sind dem vorliegenden Bande eingefügt. Ein am Schlusse desselben befindliches Sachregister erleichtert das Auffinden der einzelnen Artikel.

Auch in anderer Beziehung war die wissenschaftliche Tätigkeit des Institutes eine rege, worüber die nachfolgenden Blätter berichten.

Der Besuch des Institutes seitens Studierender hat sich weiterhin gehoben. An den praktischen Übungen beteiligten sich im Sommersemester 1905 166, im Wintersemester 212 Studierende; die Vorlesungen über pharmazeutische Chemie wurden im Sommersemester von 153, im Wintersemester von 186, die Nahrungsmittelchemie und Harnanalyse von 64, die toxikologische Chemie von 115 Studierenden besucht.

Bei der Ausbildung der Praktikanten wurde der Leiter des Institutes unterstützt von dem Oberassistenten Herrn Professor Dr. W. Traube, von den Assistenten Herren Dr. G. Fendler, Dr. C. Mannich, Dr. J. Herzog, Dr. A. Schönewald, den Hilfsassistenten Herren L. Diesfeld, Lucius, Vogelsang, Kuhn, Steinbach. Als Privatassistenten wirkten die Herren Dr. Nithack und Dr. R. Fischer. An den wissenschaftlichen Arbeiten beteiligten sich außerdem die Volontärassistenten Herren Oberstabsapotheker a. D. Dr. Lenz und Dr. Göhl.

Die Unterbeamtenstellen waren besetzt durch den Hausinspektor Eichentopf, den Maschinisten Ostrowski, der im September 1905 durch den Oberfeuermeister a. D. Rau ersetzt wurde, den Heizer Mattern, die Diener Montiage, Weinhold, Rahn I, die Hilfsdiener Rahn II und Rahn III.

Die für sämtliche Assistenten, Praktikanten und Unterbeamte getroffene Versicherung gegen Berufsunfälle wurde in dem Berichtsjahre dreimal in Anspruch genommen; es hatten sich zwei Praktikanten und der Maschinist leicht verletzt. Die Allgemeine Versicherungsgesellschaft in Stuttgart zahlte Entschädigungen in der Höhe von 250 Mark aus.

Die an die Versicherungsgesellschaft seitens der Versicherten des Institutes geleisteten Prämien betrugen:

im Sommersemester 1905 . . 370·— Mark
„ Wintersemester 1905/06 . 464·— „

Im Sommersemester unternahm das Institut einen Ausflug zur Besichtigung der Kalkwerke in Rüdersdorf und wohnte dort dem gewaltigen Schauspiel eines Bergsturzes bei. Es nahmen gegen 120 Studierende an dem Ausfluge teil.

Die bereits im Sommer 1904 auf dem zum Institut gehörenden Gartengrundstück vorgenommenen Kulturversuche von Arzneipflanzen, insbesondere der Anbau von Mohn für die Gewinnung von Opium, wurden im Sommer 1905 fortgesetzt. Es wurden Kulturen von türkischem, persischem Mohn und verschiedenen

Spielarten deutschen Mohns angelegt und die hiervon gewonnenen Opiumsorten einer vergleichenden Prüfung auf ihren Gehalt an Alkaloiden, insbesondere an Morphin und Codeïn unterworfen. Diese Versuche haben bereits schon jetzt wichtige Schlußfolgerungen für eine Mohnkultur in unseren Breitegraden zwecks Opiumgewinnung ergeben und sollen auch in dem kommenden Sommer 1906 noch fortgesetzt und voraussichtlich zum Abschluß gebracht werden.

Außerdem wurden Freilandkulturen mit Tabak (Nicotiana Tabacum und Nicotiana rustica) unter Verwendung bestimmt zusammengesetzter Nährlösungen vorgenommen. Es wurde vergleichend der Einfluß geprüft, den Ammonsalze, Nitrate, Naturstickstoffdüngung und stickstoffarme Düngung im sterilen Sandboden auf den Nikotingehalt der genannten Tabaksorten ausüben.

Auch diese Versuche können als abgeschlossen noch nicht angesehen werden.

Über das Ergebnis der Untersuchung des ätherischen Öles, welches aus den auf dem Institutsgrundstück aus französischer Petersilie gezogenen Samen gewonnen wurde, soll demnächst berichtet werden.

Steglitz-Dahlem, den 12. Mai 1906.

H. Thoms.

Inhalt.

I. Synthetische anorganisch-chemische Arbeiten.

1. Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd.[1]

Von **W. Traube** und **A. Biltz**.

Bei unseren vor etwa 15 Monaten veröffentlichten Versuchen über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks in natronalkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupferhydroxyd[2] hatten wir die Beobachtung gemacht, daß in einer Anzahl von Versuchen, die mit Flüssigkeiten gleicher Zusammensetzung angestellt wurden, die Menge des durch Oxydation von Ammoniak entstehenden Nitrits bis zur Erreichung eines bestimmten Maximums anstieg. Darauf nahm der Prozentgehalt der Lösungen an Natriumnitrit wieder ab, indem dieses zu salpetersaurem Salz oxydiert wurde.

Wir hatten uns damals durch qualitative Reaktionen überzeugt, daß in dem Zeitpunkt der Elektrolyse, in dem die Abnahme des Nitritgehaltes begann, im Anodenraum noch freies Alkali vorhanden war.[3] Ein Teil desselben war natürlich im Verlaufe der Versuche zur Neutralisation der aus dem Ammoniak entstehenden Säure verbraucht worden, während ein anderer Teil durch Wanderung in den Kathodenraum gelangt war.

Nach Beendigung der Oxydation des Nitrits zu Nitrat war dagegen, wie aus der Beschreibung unserer Versuche hervorgeht, freies Natron im Anodenraum nicht mehr gegenwärtig. Wie wir angaben, war ein Teil des schließlich entstandenen salpetersauren Salzes als Ammoniumnitrat neben Natriumnitrat vorhanden.

Wir hatten außerdem gefunden, daß bei der Elektrolyse einer mit Natronlauge versetzten Natriumnitritlösung das Nitrit bei Verwendung einer Platinanode rasch oxydiert wird, an einer Eisenanode dagegen nur sehr langsam.[4]

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 39, S. 166 [1906].

[2]) Arbeiten a. d. pharm. Institut, Bd. II, S. 3 [1905].

[3]) Bei einer Wiederholung unserer Versuche fand Herr A. Schönewald, daß der Gehalt der Anodenlösung an Natron in dem bezeichneten Zeitpunkte noch etwa 1—2 Prozent betrug.

[4]) Diese Beobachtung ist inzwischen von Herrn Bültemann bestätigt worden. (Inaugural-Dissertation, Dresden 1905.)

Da wir nun für die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von freiem Alkali und Kupfer meist Eisenanoden verwendet hatten und hierbei die Oxydation des zunächst aus dem Ammoniak entstehenden Nitrits zu Nitrat ziemlich rasch erfolgt war, so hatten wir, ohne weitere Versuche anzustellen, geschlossen, daß, ebenso wie die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit durch die Anwesenheit des Katalysators Kupferoxyd-Ammoniak bedingt ist, auch bei der Oxydation des Nitrits an Eisenanoden in unseren Versuchen eine Mitwirkung desselben Katalysators anzunehmen sei.

Wir glaubten diesen Schluß um so eher ziehen zu dürfen, als durch O. Loew[1]) die Sauerstoff übertragende Kraft des Kupferoxyd-Ammoniaks für zahlreiche Oxydationsprozesse festgestellt ist.

Nach Versuchen von Kappel[2]) entsteht ferner beim Schütteln von Kupfer mit Ammoniak und Luft neben Nitrit auch Nitrat, was nur so zu erklären ist, daß das zunächst entstehende, sonst gegen Luftsauerstoff indifferente Nitrit unter Mitwirkung des katalytisch wirkenden Kupferoxyd-Ammoniaks sich weiter mit Sauerstoff verbindet.

Der von uns gezogene Schluß, daß auch bei der anodischen Oxydation des Nitrits das anwesende Kupferoxyd-Ammoniak die Rolle eines Katalysators spiele, war nach dem eben Gesagten naheliegend und erschien bis zu einem gewissen Grade durch die Versuche von O. Loew und Kappel gestützt.

Die Herren E. Müller und F. Spitzer stellen dem gegenüber in ihrer etwa fünf Monate nach der unsrigen erschienenen Arbeit[3]) jeden Einfluß des Kupfers auf den in Rede stehenden Prozeß in Abrede. Nach ihren Versuchen ist unter sonst gleichen Bedingungen der schnellere oder langsamere Verlauf der Oxydation des Nitrits zu Nitrat an Eisenanoden nur abhängig von dem schwächeren oder stärkeren Gehalt der Lösung an fixem Alkali.

Wir haben versucht, die strittige Frage durch direkte Versuche zu entscheiden, indem wir in denselben Stromkreis als Anodenflüssigkeiten zwei ammoniakalische, freies Natron enthaltende Nitritlösungen einschalteten, die sich in ihrer Zusammensetzung nur dadurch unterschieden, daß die eine derselben eine sehr geringe Menge Kupferhydroxyd gelöst enthielt. Nach dem Durchgange des Stromes wurde sodann in beiden Lösungen die durch Oxydation des Nitrits entstandene Salpetersäure bestimmt.

Die für die Versuche zur Aufnahme der Lösungen dienenden Glasgefäße und Tonzellen sowie die Elektroden waren möglichst gleich gewählt, auch wurden Kontrollversuche in der Weise angestellt, daß die Apparate, die in einem Versuche bei der Elektrolyse der kupferhaltigen Lösung gedient hatten, für einen folgenden gleichartigen Versuch für die von Kupfer freien Lösungen verwendet wurden.

Zur Bestimmung der Salpetersäure bedienten wir uns der neuerdings von M. Busch[4]) angegebenen gravimetrischen Methode, die uns aus-

[1]) Journ. für prakt. Chem. 18, S. 298.
[2]) Arch. d. Pharm. [3] 20, S. 568.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, S. 778 [1905].
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, S. 861 [1905].

gezeichnete Dienste leistete, und die wir als bequem und übereinstimmende Resultate liefernd sehr empfehlen können.

Das in der Lösung neben Nitrat anwesende Nitrit wurde nach dem Vorschlage von Busch durch Behandeln mit Hydrazinsulfat zerstört und sodann die Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung durch „Nitron“ (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) ausgefällt. Die ersten Versuche wurden mit Flüssigkeiten ähnlicher Zusammensetzung angestellt, wie sie in unseren früheren Versuchen bei der Oxydation des Nitrits zu Nitrat zunächst in Frage kamen, d. h. mit schwach natronalkalischen Ammoniak enthaltenden Nitritlösungen.

Versuch 1 und 2.

Die zu dem ersten Parallelversuch dienenden beiden Anodenlösungen bestanden aus je 250 ccm 7prozentiger Natriumnitritlösung, welche außerdem 2 Proz. Natriumhydroxyd [1]) enthielt, die Kathodenflüssigkeiten — in Tonzellen befindlich — aus je 50 ccm 2prozentiger Natronlauge. Zu der einen Anodenflüssigkeit wurden 11 ccm 20prozentiges Ammoniak gefügt, zu der anderen 11 ccm desselben Ammoniaks, nachdem es vorher mit Kupferhydroxyd gesättigt worden war. Als Anoden wie Kathoden dienten Eisenbleche, die ersteren von 130 qcm, die letzteren von 60 qcm Oberfläche.

Die Zersetzungszellen wurden sodann in denselben Stromkreis geschaltet und die Lösungen während 3 Stunden elektrolysiert (Stromstärke 2 Amp.), indem für häufiges Durchrühren der Flüssigkeiten Sorge getragen wurde.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurden beiden Anodenflüssigkeiten für die Salpetersäurebestimmung je 5 ccm entnommen.

Die der kupferhaltigen Lösung entstammende Probe ergab einen Niederschlag von 0.2150 g Nitronnitrat, woraus sich der Gehalt der gesamten Anodenflüssigkeit an Natriumnitrat zu 2.542 g berechnet. Die der von Kupfer freien Lösung entnommene Probe ergab 0.1117 g Nitronnitrat, entsprechend einem Gehalte von 1.388 g Natriumnitrat in der gesamten Anodenflüssigkeit.

Es waren also in der kupferhaltigen Lösung 27 Proz. des Stromes zur Oxydation des Nitrits verwandt worden, in der anderen Lösung nur 14.8 Proz.

Bei dem folgenden Parallelversuche betrug der Gehalt der beiden Anodenflüssigkeiten (je 227 ccm) an Nitrit 10 Proz., an Natron 2 Proz., an Ammoniak 0.62 Proz. Die eine Lösung enthielt außerdem 0.025 Proz. Kupferhydroxyd, (D_A=0.0165 Amp./qcm). Nachdem die Lösungen unter Einhaltung einer durchschnittlichen Stromstärke von 2 Amp. 3 Stunden lang elektrolysiert worden waren, lieferten 5 ccm der Kupferoxyd enthaltenden Lösung einen Niederschlag von 0.3674 Nitronnitrat, 5 ccm der von Kupfer freien Lösung einen solchen von 0.1748 g, woraus sich ergibt, daß in der ersteren Lösung 40 Proz. des Stromes, in der letzteren 19.1 Proz. zur Bildung von Nitrat gedient hatten.

Die Versuche wurden — auch unter Austauschung [2]) der dazu verwendeten Apparate — mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt. Wie

[1]) Das für diesen und alle folgenden Versuche verwendete Natriumhydroxyd war aus metallischem Natrium dargestellt.

[2]) In den kupferhaltigen Flüssigkeiten bekleiden sich, wie weiterhin noch erwähnt werden wird, die Eisenanoden während der Elektrolyse mit einem schwarzen, Kupfer enthaltenden Überzuge. Vor der Verwendung in den von Kupfer freien Lösungen mußten die Elektroden natürlich sorgfältig von diesem Überzuge befreit werden.

festgestellt wurde, war am Ende aller Versuche in den Anodenflüssigkeiten immer noch etwa 0.5 Proz. freies Alkali vorhanden.

In den folgenden Versuchen wurde der Einfluß des Kupfers auf die anodische Oxydation des Nitrits in solchen Lösungen geprüft, die neben einem hohen Nitritgehalte viel freies Natron und außerdem eine gewisse Menge Ammoniak, bzw. Kupferoxyd-Ammoniak enthielten. Es wurden auch hierfür wieder Parallelversuche angestellt und die entsprechenden kupferhaltigen und von Kupfer freien Lösungen in denselben Stromkreis geschaltet.

Die Resultate sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, in welcher die unter 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 angeführten Daten sich auf die kupferhaltigen Lösungen beziehen, während die entsprechenden Zahlen der Parallelversuche unter 3a, 4a, 5a, 7a, 8a, 9a und 10a angeführt sind. Wie zu ersehen ist, wurde in den kupferhaltigen Lösungen die Konzentration des Natrons von vornherein stärker genommen, als in den kein Kupfer enthaltenden Flüssigkeiten, so daß in dieser Beziehung in den letzteren die Bedingungen für die elektrolytische Oxydation von vornherein günstiger gewählt erscheinen.

Anodenflüssigkeit 130 ccm; Kathodenflüssigkeit 50 cm
5—10prozentige Natronlauge; Stromstärke 2 Amp.; $D_A = 0.025$ Amp./qcm.
Dauer der Versuche 6 Stunden.

Nr.	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Natron	Am Schlusse des Versuches vorhandenes Natron	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Ammoniak	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Natriumnitrit	Am Schlusse des Versuches vorhandenes Natriumnitrit	Gehalt an Kupferhydroxyd	10 ccm der Lösung gaben am Schlusse des Versuches Nitronnitrat	Zur Oxydation des Nitrits verbrauchte Strommenge
	Prozent						Gramm	Prozent
3	9.6	6.4	3.0	20.1	22.5	0.13	0.3928	6.1
3a	8.9	6.9	3.0	20.1	—	0.00	0.1698	2.6
4	11.9	7.2	3.0	32.7	34.1	0.13	0.4355	6.8
4a	9.9	5.6	3.0	32.7	—	0.00	0.1425	2.2
5	13.8	10.1	3.0	31.4	31.9	0.13	0.5168	8.0
5a	9.5	8.8	3.0	31.4	—	0.00	0.0758	1.2
6	10.0	—	3.0	41.3	42.3	0.13	0.6788	10.6
7	11.0	—	1.2	29.4	—	0.05	1.2248	19.1
7a	9.2	—	1.2	29.4	—	0.00	0.0668	1.0
8	11.0	—	1.2	28.6	—	0.05	0.9422	14.7
8a	9.2	—	1.2	28.6	—	0.00	0.0988	1.5
9	12.0	—	5.4	30.7	—	0.23	0.2408	3.8
9a	10.0	—	5.4	30.7	—	0.00	0.1128	1.8
10	11.9	—	3.0	32.0	—	0.13	0.2170	3.3
10a	9.9	—	3.0	32.0	—	0.00	0.0736	1.2

In den kupferhaltigen Lösungen hatte im Verlaufe der Elektrolyse natürlich auch Nitritbildung stattgefunden.

Um diese quantitativ richtig zu bestimmen, mußte man berücksichtigen, daß zu gleicher Zeit ein bestimmter, durch die Analyse ermittelter Teil des Nitrits in Nitrat übergegangen war.

Dem aus der direkten Titration mit Permanganat sich ergebenden Nitritgehalt mußte also noch die dem entstandenen Nitrat äquivalente Menge Nitrit zugerechnet werden.

Die für die Versuche 3, 4, 5 und 6 in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen ergaben, daß in denselben während der Elektrolyse sich 3.15 g, bzw. 2.73 g, bzw. 1.92 g, bzw. 2.9 g Natriumnitrit aus Ammoniak gebildet hatten, entsprechend einer Stromausbeute von 61.01 Proz., bzw. 52.9 Proz., bzw. 36.8 Proz., bzw. 56.3 Proz.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß beim Durchgange des Stromes durch zwei im übrigen völlig gleich zusammengesetzte, Natriumhydroxyd und Ammoniak enthaltende Nitritlösungen ohne Ausnahme in derjenigen eine reichlichere Oxydation des salpetrigsauren Salzes erfolgt, in der eine geringe Menge Kupfer gelöst ist.

Der zur Oxydation des Nitrits dienende Anteil des Stromes ist in den Versuchen 3, 4, 5, 9 und 10 ein nicht sehr großer. Es liegt dies offenbar daran, daß in denselben infolge des verhältnismäßig hohen Ammoniakgehaltes alle Bedingungen gegeben sind für reichliche elektrolytische Nitritbildung, die denn auch wirklich erfolgt. Immerhin ist die neben dieser Nitritbildung vor sich gehende Nitritoxydation noch sehr erheblich größer als sie in Lösungen mit gleicher Konzentration der Hydroxylionen bei Abwesenheit von Kupfer überhaupt möglich ist.

Wird bei gleichbleibendem Gehalt an Natron und Nitrit der Gehalt der Lösungen an Ammoniak herabgesetzt, oder bei gleichem Ammoniakgehalt die Konzentration des Nitrits höher gewählt, so wächst, wie die Versuche 6, 7 und 8 gegenüber den Versuchen 3, 4 und 5 zeigen, der auf die Nitratbildung entfallende Strombetrag in den Kupfer enthaltenden Flüssigkeiten sehr erheblich an. Die Oxydation ist dann ganz unvergleichlich lebhafter als in Flüssigkeiten gleicher prozentischer Zusammensetzung, die frei von Kupfer sind (Versuch 7a und 8a).

Es muß nach allem geschlossen werden, daß gelöstes Kupfer auf die elektrolytische Oxydation des Nitrits beschleunigend wirkt in Lösungen, welche freies, fixes Alkali und Ammoniak enthalten.

Eine andere Deutung können die Versuche wohl nicht erfahren. Die Ionenkonzentration der zu den Parallelversuchen verwendeten Lösungen ist bei Versuch 1 und 2 als gleich anzusehen. Die sehr geringe Kupfermenge kann auf die Konzentration der Hydroxylionen jedenfalls keinen Einfluß ausgeübt haben, der bei den Versuchen in Rechnung zu stellen wäre. Bei den Versuchen 3, 4, 5, 7, 8, 9 und 10 war zudem gegenüber den Parallelversuchen 3a, 4a, 5a, 7a, 8a, 9a und 10a die Konzentration der Hydroxylionen von vornherein größer.

Daß an und für sich die anodische Oxydation des Nitrits um so rascher verläuft, je weniger freies Alkali die Lösungen enthalten, ist, wie oben erwähnt, von Müller und Spitzer gezeigt worden.

Daß aber auch in schwach natronalkalischen Lösungen der betreffende Oxydationsprozeß durch gelöstes Kupfer noch sehr erheblich beschleunigt wird, darf nach den in den Versuchen 1 und 2 erhaltenen Resultaten als festgestellt gelten.

In ammoniakalischen Natriumnitritlösungen, wie sie am Schlusse unserer früheren Versuche in Frage kamen, geht die Oxydation des Natriumnitrits an einer Eisenanode auch bei Abwesenheit von Kupfer rasch vonstatten.

Versuch 11—14.

Eisenanoden; Stromstärke 2 Amp. Kathodenflüssigkeit: 10prozentige Natriumnitritlösung.

Nr.	Volumen der Anodenflüssigkeit	Dauer der Versuche	D^A/qcm	Bei Beginn der Versuche vorhandenes Natriumnitrit	Bei Beginn der Versuche vorhandenes Ammoniak	Gehalt an Kupferhydroxyd	10 ccm gaben am Schlusse der Versuche Nitronnitrat	Zur Oxydation des Nitrits verwendete Strommenge
		Stdn.		Prozent			Gramm	Prozent
11	230	2	0.014	10.0	0.85	0.036	0.4942	40.9
11a	230	2	0.014	10.0	0.85	0.00	0.3200	26.5
12	120	6	0.029	16.6	3.33	0.137	1.9890	28.8
12a	120	6	0.029	16.6	3.33	0.00	1.6112	23.1
13	230	3	0.014	18.3	1.52	0.071	0.2222	49.3
13a	230	3	0.014	18.3	1.52	0.00	0.2265	50.1
14	140	3	0.024	8.5	2.8	0.058	0.9280	43.5
14a	140	3	0.024	8.5	2.8	0.00	0.7688	36.1

Die in der vorstehenden Tabelle unter Nr. 11a, 12a, 13a und 14a angeführten Versuche zeigen, daß diese Oxydation bei der gewählten Stromdichte unter Erzielung von Stromausbeuten von 26—50 Proz. erfolgt.

Bei den diesen Versuchen entsprechenden Parallelversuchen mit Kupfer enthaltenden Lösungen (Nr. 11, 12, 13 und 14) war die Stromausbeute meist etwas höher, jedoch im Verhältnisse nicht um soviel gesteigert als in den Versuchen 1—10; in einem Falle wurde sie zudem etwas geringer gefunden (Versuch 13 und 13a). Der von uns früher gezogene Schluß, daß die anodische Oxydation des Nitrits durch Kupferoxyd-Ammoniak beschleunigt werde, ist hiernach in dieser allgemeinen Fassung wohl nicht aufrecht zu halten. Die beschleunigende Wirkung der Kupferverbindung ist nur für solche Lösungen zweifellos nachzuweisen, in denen die Konzentration der Hydroxylionen noch nicht unter einen bestimmten Wert herabgegangen ist.

Aus unseren Versuchen ergibt sich gleichzeitig, daß auch in stark natronalkalischen Nitritlösungen ein nicht ganz unerheblicher Betrag des Stromes zur Überführung des salpetrigsauren in salpetersaures Salz verwendet wird, sobald der Gehalt der Lösung an Nitrit ein großer geworden ist. Soweit die Versuche einen Schluß gestatten, ist der auf die Oxydation des Nitrits entfallende Anteil der Stromarbeit in diesen Lösungen um so größer, je mehr der Gehalt an Ammoniak gegenüber dem Nitritgehalt in der Lösung zurücktritt.

Es dürfte jedenfalls, selbst wenn die Lösung dauernd stark alkalisch gehalten wird, kaum möglich sein, hoch konzentrierte Nitritlösungen durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks darzustellen, die nicht auch gewisse Mengen salpetersaures Salz enthalten.

Findet im Verlaufe der Elektrolyse eine an und für sich selbst nur geringe Bildung von Nitrat statt, wie in den Versuchen 3, 4, 5, 6, 10 und 11, so wird trotz reichlich daneben erfolgender Nitritbildung der Gehalt der Lösung an Nitrit doch nur langsamer steigen können, da ein viel erheblicherer Betrag des Stromes dazu dienen muß, um das in Nitrat übergegangene Nitrit aus Ammoniak wieder neu zu bilden.

Im Versuche 6 z. B. sind für die Oxydation des Nitrits zu Nitrat 10.6 Proz. des Stromes verbraucht worden. Um die dadurch zum Verschwinden gebrachte Nitritmenge durch Oxydation des Ammoniaks wieder entstehen zu lassen, sind 30.7 Proz. desselben Stromes nötig, so daß bei der Elektrolyse 41.3 Proz. der Stromarbeit von vornherein ohne Einfluß sind auf die absolute Vermehrung des Nitritgehaltes der Lösung.

Die rascheste Steigerung des Nitritgehaltes tritt immer dann ein, wenn in stark natronalkalischer, kupferhaltiger Lösung viel Ammoniak neben wenig Nitrit vorhanden ist. So entsprach in unseren früheren Versuchen bei der Elektrolyse einer 6prozentigen, außerdem 15 Proz. Natron und etwas Kupfer enthaltenden Ammoniakflüssigkeit die Vermehrung des Nitritgehaltes einer Stromausbeute von 80—90 Proz. während der ersten Stunden. Daneben ensteht nur eine sehr geringe Menge Nitrat, wie der folgende Versuch dartut, für den Lösungen gleicher Zusammensetzung verwendet wurden, wie für die meisten in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Versuche.

Versuch 15.

Anodenflüssigkeit: 350 ccm zusammengesetzt aus 200 ccm 20prozentiger Natronlauge und 150 ccm 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit, die ihrerseits 1.4 g Kupferhydroxyd enthielten; Kathodenflüssigkeit: 150 ccm 20prozentiger Natronlauge. Eisenelektroden. $D_A = 0.05$ Amp./qcm. Stromstärke 10 Amp.

Dauer des Versuches in	Menge des entstandenen Nitrits auf Natriumnitrit berechnet in	Stromausbeute für Natriumnitrit	Menge des entstandenen Nitrates auf Natriumnitrat berechnet in
Stunden	Gramm	berechnet	Gramm
4	13.89	80.4	0.302
6	20.16	78.1	0.873
$7^1/_2$	24.67	76.6	2.060

In den ersten 6 Stunden waren hiernach durchschnittlich nur 0.92 Proz. des Stromes zur Nitratbildung verwendet worden, im Verlaufe der folgenden $1^1/_2$ Stunden bereits 5 Proz.

Der Natrongehalt im Anodenraume war inzwischen auf etwa 2 Proz. herabgegangen, und auch der Ammoniakgehalt hatte sich teils infolge der Oxydation, teils durch die kaum zu vermeidende Verdunstung stark vermindert.

In derartigen Lösungen erfolgt zumal bei Gegenwart von Kupfer eine ziemlich rasche Oxydation des Nitrits zu Nitrat.

Geht man nun bei der Elektrolyse von solchen Lösungen aus, die in bezug auf Natron, Kupfer und Ammoniak eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, wie diejenige des eben angeführten Versuches 15, die

aber außerdem von Beginn an einen beträchtlichen Gehalt an Natriumnitrit — von etwa 16—21 Proz. — aufweisen, so entsteht sofort wieder reichlich Nitrit aus Ammoniak. Doch ist aus der folgenden Tabelle[1]) zu entnehmen, daß der Nitritgehalt der Lösungen langsamer ansteigt als in den zu Versuch 15 und unseren früheren Versuchen verwendeten Lösungen.

Versuch 16 und 17.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm enthaltend 15 Proz. Natron, 6 Proz. Ammoniak und 0.4 g Kupferhydroxyd. Kathodenflüssigkeit: 15prozentige Natronlauge. Eisenelektroden. D_A=0.06 Amp./qcm. Stromstärke 10 Amp. Dauer der Versuche 5 Stunden.

Nr.	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Natriumnitrit in	Am Ende des Versuches vorhandenes Natriumnitrit in	Stromausbeute in
	Gramm		Prozent
16	48.3	62.5	66.6
17	67.7	76.6	64.6

Die Zunahme des Nitritgehaltes entspricht in den ersten 5 Stunden etwa 65 Proz. des Stromes, während sie im Versuche 15 und in den früheren ähnlichen Versuchen 76—90 Proz. entsprochen hatte.

Da eine Bestimmung des sich bildenden Nitrates in den Versuchen 16 und 17 nicht stattgefunden hatte, ist nicht ersichtlich, ob die für die Nitritbildung sich ergebende, im Vergleich zu den früheren Versuchen geringere Stromausbeute auf eine gleichzeitige reichlichere Bildung salpetersauren Salzes oder auf andere Ursachen zurückgeführt werden muß.

Die Herren Müller und Spitzer meinen in ihrer oben zitierten Arbeit, daß wir die Rolle des Alkalis bei der von uns gefundenen Methode zur elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks nicht richtig erkannt und es deshalb für unmöglich gehalten hätten, auf diesem Wege hoch konzentrierte Nitritlösungen darzustellen.

Diese Auffassung der Herren Müller und Spitzer beruht auf einem Mißverständnisse. Bei der Mehrzahl der in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Versuche gingen wir, wie oben schon erwähnt wurde, von Lösungen gleicher Zusammensetzung aus, und in diesen stieg bei der Elektrolyse der Nitritgehalt ziemlich gleichmäßig bis auf etwa 7 Proz. an.

Dies stellt natürlich nur den bei der ein Mal gewählten Anfangskonzentration erreichbaren höchsten Nitritgehalt dar. Wurde wie in einem der dort angeführten Versuche (Nr. 4) nach Erreichung dieses Maximums an Nitrit die Zusammensetzung der Lösung durch Zufügung von Natronlauge und Kupferoxyd-Ammoniak verändert, so wurde, wie angegeben ist, von neuem Nitrit aus Ammoniak gebildet.

In einem folgenden Versuche gingen wir sodann direkt von einer 7prozentigen Natriumnitritlösung aus, die außerdem Natriumhydroxyd und Kupferoxyd-Ammoniak enthielt, und in welcher bei der Elektrolyse der Nitritgehalt bis etwa 9 Proz. anstieg, bei einer Stromausbeute von etwa 75 Proz.

[1]) Die beiden Versuche sind der Inaugural-Dissertation A. Schönewalds entnommen (Berlin, Dezember 1905).

Auch hiermit war unserer Ansicht nach durchaus nicht ein nicht mehr überschreitbares Maximum erreicht. In demselben Hefte der Berichte[1]), in dem die erwähnte Mitteilung von Müller und Spitzer erschien, wurde vielmehr ein Versuch A. Schönewalds kurz mitgeteilt, in welchem eine 11prozentige Nitritlösung, die Kupfer, Natriumhydroxyd und Ammoniak enthielt, durch Elektrolyse in eine 17prozentige übergeführt wurde.

Wir hatten überhaupt keine Meinung darüber geäußert, wie hoch sich der Nitritgehalt einer Lösung bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks steigern lassen würde, sondern hatten im Gegenteil die Erwartung ausgesprochen, daß durch passend gewählte Anfangskonzentration oder durch geeigneten Zusatz von Ammoniak oder fixem Alkali während der Versuche es gelingen würde, Lösungen zu gewinnen, die einen höheren Nitritgehalt aufweisen, als es bei den bis dahin mitgeteilten Versuchen der Fall war.

Daß zur Erreichung dieses Zieles, sowie überhaupt für die elektrolytische Gewinnung von Nitrit aus Ammoniak unserer Meinung nach neben der Anwesenheit von Kupfer auch für die Gegenwart einer genügenden Menge eines fixen Alkalis im Anodenraum zu sorgen sei, geht allein schon aus der Anordnung unserer früheren Versuche deutlich hervor. Weshalb hätten wir sonst in allen Versuchen, bei denen es sich um Nitritbildung handelte, den Lösungen freies Alkali zugefügt? Doch gewiß nicht nur, um die ammoniakalische Lösung des Kupferhydroxyds für den Strom besser leitend zu machen. Dies war auch auf anderem Wege zu erreichen. Bei den vorstehend erwähnten drei Versuchen wäre es für diesen Zweck auch gar nicht nötig gewesen, da es sich bei denselben um ziemlich konzentrierte Nitritlösungen handelte, die für sich den Strom schon genügend leiten.

Es war eben vorher festgestellt worden, daß in der den Strom selbst ungenügend leitenden ammoniakalischen Kupferoxydlösung bei der Elektrolyse nur dann Nitrit entsteht, wenn sie gleichzeitig freies Alkali enthält; nicht aber bei Gegenwart irgend eines an und für sich die Leitfähigkeit der Lösung ebenfalls steigernden Salzes.

Wie gefunden wurde, kann das fixe Alkali bei den Versuchen nicht einmal durch Alkalicarbonat ersetzt werden.

Für die Beurteilung des Verlaufes der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks in unseren Versuchen ergeben sich nach allem die folgenden Anhaltspunkte:

Um Ammoniak anodisch zu oxydieren, ist neben der Anwesenheit von Kupfer auch die Gegenwart eines freien fixen Alkalis oder auch genügend löslichen Erdalkalis notwendig.

Verschwindet das freie Alkali an der Anode, so hört auch die Nitritbildung auf. Sorgt man dagegen stets für die Anwesenheit einer erheblichen Menge Alkali im Anodenraum, so erfolgt fortlaufend Bildung von Nitrit bis zur Erreichung hoch konzentrierter Lösungen. Neben der Überführung von Ammoniak in Nitrit erfolgt dabei eine zuerst nur sehr

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, S. 1828 [1905].

geringe Bildung von Nitrat aus Nitrit. Steigt der Nitritgehalt der Lösung im Verhältnisse zu deren Gehalt an Ammoniak, so wird jedoch, auch bei Anwesenheit reichlicher Mengen fixen Alkalis, ein nicht unerheblicher und wahrscheinlich wachsender Betrag des Stromes zur Oxydation des Nitrits verwendet.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß schließlich, wenn ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Ammoniak- und Nitritgehalte der Lösung sich eingestellt hat, ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in welchem nur soviel Nitrit aus Ammoniak entsteht, als in der gleichen Zeit in Nitrat übergeführt wird.

Bei dem Übergange des Nitrits in salpetersaures Salz in diesen stark alkalischen Lösungen wirkt das anwesende Kupfer als Katalysator beschleunigend mit, insofern in Flüssigkeiten sonst gleicher Zusammensetzung, die kein Kupfer enthalten, eine gleich rasche Oxydation von Nitrit nicht erfolgt.

Läßt man den Gehalt an fixem Alkali im Anodenraum schwächer werden und schließlich ganz verschwinden, so daß am Ende nur mehr eine ammoniakalische Lösung vorliegt, so erfolgt eine ziemlich rasche Oxydation des salpetrigsauren zu salpetersaurem Salze, welche durch das anwesende Kupfer noch eine Beschleunigung erfährt, solange in den Lösungen nennenswerte Mengen freies Alkali zugegen sind.

Die Menge des in unseren Versuchen die Oxydation des Ammoniaks vermittelnden Kupfers ist immer nur eine sehr kleine, sie beträgt höchstens 0.38 g in 100 ccm Lösung und kann ohne Gefahr noch weiter herabgesetzt werden.

Wurde der Gehalt der Flüssigkeit bis auf etwa 0.083 g Kupfer in 100 ccm vermindert, so war allerdings die Stromausbeute für das sich elektrolytisch bildende Nitrit bei sonst gleicher Zusammensetzung der Lösungen geringer als in den früheren Versuchen. Selbst bei einem Gehalte von nur 0.003 Proz. Kupfer wird aber in einer freies Natron enthaltenden Ammoniaklösung bei der Elektrolyse immer noch Nitrit in erheblicher Menge gebildet.[1]

Elektrolysiert man eine Kupferhydroxyd und Ammoniak enthaltende Alkalilauge unter Verwendung von Eisen- oder Platinanoden, so kann man im Verlaufe des Versuches auf denselben die Abscheidung eines dünnen, schwarzen Niederschlages beobachten.[2]

---

[1] Vgl. A. Schönewald, Inaugural-Dissertation.

[2] Diese auffällige, auch von Müller und Spitzer in ihrer mehrfach zitierten Arbeit beschriebene Erscheinung war uns natürlich von Beginn unserer Versuche an nicht entgangen, wenngleich wir von einer Erwähnung in unserer „vorläufigen Mitteilung" abgesehen haben.

In einer kürzlich in der Zeitschrift für Elektrochemie (1905, Nr. 50) erschienenen neuen Arbeit beschreiben die Herren Müller und Spitzer einen Versuch, nach welchem bei der Elektrolyse einer kupferfreien, ammoniakalischen Natronlauge sich Nitrit bildet, sobald ein mit dem erwähnten schwarzen Überzug bekleidetes Platin- oder Eisenblech als Anode verwendet wird.

Wir haben schon vor längerer Zeit denselben Versuch ebenfalls angestellt und haben dabei beobachtet, daß die schwarze Verbindung nicht intakt bleibt, sondern sich mehr oder weniger vollständig mit blauer Farbe in der umgebenden ammoniakalischen

Wir sind noch nicht im Klaren darüber, ob in demselben nur Kupferoxyd oder etwa ein höheres Oxyd des Kupfers vorliegt.

Befreit man die Elektrode durch vorsichtiges Abschaben mittels eines Hornmessers von dem Niederschlage, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches von Säuren leicht zu einer die Farbe von Kupferlösungen zeigenden Flüssigkeit gelöst wird.

Bei Verwendung von Salzsäure tritt dabei unverkennbar Geruch nach Chlor auf, und ein mit Jodzinkstärkelösung getränkter Papierstreifen wird in der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre sofort blau.

Dies Verhalten scheint zunächst auf das Vorliegen einer superoxydartigen Verbindung des Kupfers zu weisen; doch ist es auch nicht unmöglich, daß das Auftreten des Chlors auf die Anwesenheit einer Spur Bleisuperoxyd zurückzuführen ist, das einem geringen Bleigehalt der zu den Versuchen verwendeten Materialien entstammen kann.

Herrn Dr. W. Nithack, der uns bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche eifrigst unterstützte, sagen wir besten Dank.

---

2. Zur Kenntnis der elektrolytischen Nitritbildung.

Von A. Schönewald. [1]

Die von Schönbein[2]) entdeckte Nitritbildung in ammoniakalischer Kupferoxydlösung beim Schütteln mit elementarem Sauerstoff erfolgt verhältnismäßig langsam. Verwendet man jedoch an Stelle des molekularen Sauerstoffes den durch Entladung der Anionen bei der Elektrolyse in atomistischer Form auftretenden Sauerstoff, so sind, wie W. Traube und A. Biltz[3]) zeigten, leicht größere Mengen salpetrigsaurer Salze zu gewinnen, die bei länger dauernder Elektrolyse in Nitrate übergehen.

Herr Professor W. Traube beauftragte mich, die Stromausbeuten bei verschieden gewählten Versuchsbedingungen festzustellen.

Die zu nachstehenden Versuchen verwendete Kupferoxydammoniaklösung wurde durch Auflösung von frisch gefälltem und sorgfältig gewaschenem Kupferhydroxyd in etwa 22 bis 25prozentiger Ammoniakflüssigkeit hergestellt; sie enthielt in 100 ccm 1.3 bis 1.6 g Kupferhydroxyd. Ihr Gehalt an Ammoniak wurde jedesmal durch Titration bestimmt, indem zu einer Probe ein Überschuß von Normalschwefelsäure gegeben wurde, das Kupfer mit Hilfe von Schwefelwasserstoff herausgeschafft und schließ-

---

Lauge auflöst. Es entsteht so eine kupferhaltige Flüssigkeit, in der natürlich gemäß unseren früheren Versuchen bei der Elektrolyse sich Nitrit bilden muß.

Auch als eine mit metallischem Kupfer überzogene Platinanode verwendet wurde, erfolgte alsbald Auflösung des Kupfers im Ammoniak und gleichzeitig Nitritbildung.

[1]) Vgl. A. Schönewald, Inaugural-Dissertation. Berlin 1905.

[2]) Ber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1856. S. 580. Chem. Zentralblatt. 57, S. 61.

[3]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft. 37. S. 3130. Arbeiten aus dem pharm. Institut d. Universität Berlin. II. S. 3.

lich nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes der Säureüberschuß mit Normalalkali zurücktitriert wurde. Von dieser Lösung wurde bei den Versuchen eine dem gewünschten Ammoniakgehalt entsprechende Menge, etwa 80 bis 100 ccm in den meisten Fällen, angewendet. Auf die genaue Menge des darin enthaltenen Kupferoxydes wurde, soweit nicht das Gegenteil angegeben ist, keine weitere Rücksicht genommen.

Der direkten Elektrolyse der Kupferoxydammoniaklösung steht ihr geringes Leitvermögen entgegen; die reine Lösung scheidet ferner, mit oder ohne Diaphragma elektrolysiert, das Metall, das sich bekanntlich in dem komplexen Kation befindet, in schwammiger Form aus, ohne daß indes Nitritbildung erfolgt. Wurden dem Kupferoxydammoniak Neutralsalze wie Ammonsulfat, Natriumsulfat oder Natriumnitrat hinzugefügt oder mit Ammoniak übersättigte Kupfersulfatlösung angewendet, so nahm die Leitfähigkeit des Elektrolyten natürlich zu, jedoch konnte weder bei Anwendung starker Ströme, noch bei geringen Stromdichten Nitritbildung beobachtet werden. In diesen Versuchen wurde ferner das als Anode benutzte Eisenblech nach kurzer Zeit mehr oder weniger stark angegriffen. Wie schon W. Traube und Biltz zeigten, ist zur elektrolytischen Nitritbildung die Anwesenheit freien Alkalis durchaus erforderlich. Dieses darf selbst nicht durch sein Carbonat ersetzt werden, wie die Elektrolyse einer mit Soda versetzten Kupferoxydammoniaklösung lehrte, bei der auch keine Nitritbildung erfolgte. Diese Tatsache ist bemerkenswert, da nach den Versuchen Schönbeins[1]) die Nitritbildung durch molekularen Sauerstoff auch in reiner Kupferoxydammoniaklösung vor sich geht. Im Anschluß an diese Beobachtung suchte ich festzustellen, ob auch bei den Schönbeinschen Versuchen die Nitritbildung durch Zusatz freien Alkalis etwa günstig beeinflußt werde. Daß dies tatsächlich der Fall ist, beweisen folgende Versuche:

Zwei Fläschchen von 250 ccm Inhalt wurden je mit 50 ccm einer Lösung gefüllt, die enthielt:

A.	B.
20% NaOH	—
6 - NH_3	6% NH_3
0.2 g $Cu(OH)_2$	0.2 g $Cu(OH)_2$

Die Luft in beiden Flaschen wurde durch Sauerstoff verdrängt, und die verschlossenen Gefäße wurden 48 Stunden lang geschüttelt. Je 5 ccm der Lösungen wurden mit $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganat in der unten beschriebenen Weise titriert. Es verbrauchte Probe A 3.6 ccm, Probe B dagegen nur 0.75 ccm Permanganat. Der Nitritgehalt, berechnet als NO_2H, in der mit Natron versetzten Lösung (0.169 Proz.) war also fast das Fünffache desjenigen, den die natronfreie Lösung (0.0352 Proz.) zeigte. Zwei andere in gleicher Weise zusammengesetzte Lösungen zeigten nach 24stündigem Schütteln einen Nitritgehalt von 0.126 Proz. bzw. 0.0469 Proz.,

[1]) Journ. f. pr. Chemie. 82, S. 231.

woraus sich ebenfalls die erheblich beschleunigende Wirkung des Natrons deutlich ergibt.

Bei den Versuchen von Traube und Biltz wurden die Ampèrestunden zwecks Ermittelung der Stromausbeute durch Multiplikation der Stromstärke mit der Zeit erhalten. Um die Ausbeuten vollkommen einwandfrei festzustellen, wiederholte ich die Versuche und benutzte als Ampèrestundenzähler ein in den Stromkreis geschaltetes Coulombmeter, mußte der Dimensionen des letzteren wegen jedoch mit einer Stromstärke von nur 3 Ampère arbeiten. Für diese und auch die später beschriebenen Versuche war die Anordnung folgende: Als elektrolytischer Trog dienten Batteriegläser von 12 cm Durchmesser; in ihnen befand sich eine Tonzelle, welche die aus zusammengebogenem Eisenblech verfertigte Kathode enthielt; als Kathodenflüssigkeit wurde Natronlauge von derselben Konzentration verwendet wie die bezügliche in der Anodenflüssigkeit. Die einseitige Größe der Kathode war 120 qcm. Der äußere Raum der Zelle diente als Anodenraum. Die Anode war ein zylindrisch gebogenes Eisenblech von 190 qcm einseitiger Oberfläche, das Volumen der angewandten Anodenflüssigkeit betrug 300 ccm. Während der Elektrolyse wurde die Zelle mit Eiswasser gekühlt, so daß die Temperatur von 15° nie überschritten wurde. Die Stromstärke betrug, soweit nicht anders bemerkt, 10 Ampère, entsprechend einer anodischen Stromdichte von 0.0526 Amp./qcm. Der Anodenflüssigkeit, die von Zeit zu Zeit umgerührt wurde, wurden in regelmäßigen Zwischenräumen, meist von einer Stunde, Proben von je 1 ccm entnommen und in diesen durch Titration mit Permanganat der Gehalt an Nitrit bestimmt. Diese Titrationen wurden in folgender Weise, die sich an die von Lunge[1]) gegebene Vorschrift anlehnt, im vorliegenden Fall jedoch bequemer war, ausgeführt. In einen Erlenmeyerkolben wurde etwas mehr $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganatlösung gegeben, als durch die zu prüfende Flüssigkeit entfärbt werden konnte; diese Lösung wurde nach Zusatz von 25 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und nun die ebenfalls verdünnte Probe der Anodenflüssigkeit unter Umschwenken hinzugegeben. Die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure traf dabei sofort auf überschüssiges Permanganat; sie wurde, ohne daß Verluste stattfinden konnten, oxydiert. Die Flüssigkeit wurde nun zum Sieden erhitzt, mit $\frac{n}{10}$-Oxalsäure entfärbt und dann mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung titriert. Die Differenz der im ganzen verbrauchten Permanganatlösung und der Oxalsäure gab die zur Oxydation des Nitrites verbrauchte Permanganatlösung. 1 ccm der letzteren entspricht 0.003454 g NO_2 Na.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten:
15.0 g NaOH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 15 Proz.
Stromstärke: 3 Ampère, Stromdichte $D_A = 0.0158$ Amp./qcm.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1901, S. 624.

Dauer in Stunden	Im Coulombmeter gewogenes Cu	Amp.-Stunden seit Beginn des Versuches	Gehalt der Anodenfl. an NO_2Na	Strom-ausbeute
	Gramm		Prozent	
3	10.65	8.98	1.21	94.13
$5^1/_4$	7.45	15.26	1.68	85.2
$8^1/_2$	10·72	24.31	2.83	81.2
$10^3/_4$	9.65	32.44	3.66	78.7
14	11.9	42.44	4.84	79.6
16	7.1	48.43	5.56	80.2
$19^1/_2$	13.1	59.48	6.80	79.9
22	7.9	66.14	7.00	74.0
$25^1/_2$	10.6	75.08	5.76	—

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g NaOH
6.0 g NH_3
ca. 6.4 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 20 Proz.
Stromstärke: 3 Amp., Anodische Stromdichte $D_A = 0.0158$ Amp./qcm.

Dauer in Stunden	Im Coulombmeter gewogenes Cu	Amp.-Stunden seit Beginn des Versuches	Gehalt der Anodenfl. an NO_2Na	Strom-ausbeute
	Gramm		Prozent	
$3^1/_4$	12.3	10.4	1.31	89.8
$5^3/_4$	8.65	17.7	2.24	88.5
$9^1/_2$	14.85	30.21	3.90	90.7
12	9.45	38.17	4.87	89.2
$16^1/_4$	14.45	50.37	6.34	88.1
$18^3/_4$	7.8	56.95	7.05	86.6
$20^3/_4$	7.1	62.93	7.25	83.4
$25^1/_4$	13.7	74.48	6.66	—

In beiden Versuchen wurde die früher erhaltene Konzentration an Nitrit nicht erreicht, da die Dauer der Versuche wegen der geringeren Stromstärke bedeutend größer war und dadurch ein nicht zu vermeidender Verlust an Ammoniak bedingt wird.

Wird nämlich eine mit Alkali versetzte Kupferoxyd-Ammoniaklösung mit Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert, so treten vier Faktoren zusammen, die eine Veränderung der Anodenflüssigkeit bewirken, diese sind: die Wanderung des Kations nach der Kathode, dadurch Abnahme des freien Alkalis im Anodenraum, die teilweise kaum vermeidliche Verdunstung des Ammoniaks aus der stark alkalischen Flüssigkeit, Oxydation desselben zu salpetriger Säure und schließlich Neutralisation der letzteren durch freies Natron, wodurch auch wieder eine Abnahme des freien Alkalis bewirkt wird. Unterwirft man mehrere in bezug auf Ammoniak und Kupferoxyd gleich konzentrierte Lösungen, deren Alkaligehalt aber verschieden ist, der Elektrolyse, so wird die schließlich erreichte Nitritkonzentration um so größer sein, je höher der Alkaligehalt der ursprünglichen Lösung war, da ja, wie oben auseinandergesetzt wurde, der Alkaligehalt der Anoden-

flüssigkeit die unerläßliche Voraussetzung der elektrolytischen Nitritbildung ist, und da bei gleicher Abwanderung der Kationen in einer konzentrierteren Alkalilösung die Alkalität natürlich länger erhalten bleibt als in einer schwächeren. Infolgedessen kann sich dann die Nitritbildung länger fortsetzen. Folgende Versuche geben die Bestätigung hierfür. Die Stromstärke (10 Amp.) wurde stets konstant gehalten, so daß das Produkt aus ihr und der Zeit die Ampèrestunden ergab. Die Tabellen enthalten die Ergebnisse von je zwei Versuchen gleicher Zusammensetzung.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 10.0 g Na OH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g Cu $(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 10 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2 Na		Stromausbeute	
	A	B	A	B
	Prozent			
1	1.29	1.14	90.2	79.8
2	2.42	2.18	84.6	76.2
3	3.67	3.67	85.4	85.4
4	4.82	4.80	84.1	83.7
5	6.45	5.98	90.0	83.5
6	6.28	4.91	—	

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 12.0 g Na OH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g Cu $(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 12 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2 Na		Stromausbeute	
	A	B	A	B
	Prozent			
1	1.41	—	98.6	—
2	2.19	2.26	76.6	79.2
3	3.66	—	85.3	
4	4.3	—	75.1	—
5	5.94	6.25	82.9	87.2
6	7.01	6.91	81.6	80.5
7	7.53	7.30	75.4	73.0
8	5.94	6.05	—	—

Anodenflüssigkeit: 330 ccm.
100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g Cu $(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 15 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2 Na		Stromausbeute	
	A	B	A	B
	Prozent			
1	1.1	—	76.9	—
2	2.14	2.46	74.9	86.0
3	3.4	—	79.2	—
4	4.66	5.00	81.2	87.1
5	6.15	6.11	85.8	85.3
6	7.15	7.15	83.3	83.3
7	8.26	8.56	82.5	85.6
8	9.23	9.07	80.4	79.0
9	8.13	—	-	—

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g Na OH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g Cu $(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 20 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2 Na		Stromausbeute	
	A	B	A	B
	Prozent			
1	1.36	1.35	95.2	94.4
2	2.66	2.66	93.0	93.0
3	3.63	3.63	84.6	84.6
4	4.82	4.87	84.1	85.0
5	6.05	6.05	84.4	84.4
6	7.44	6.99	86.7	81.5
7	8.68	8.44	86.8	84.4
8	9.71	9.15	84.6	79.7
9	9.36	8.19	—	—

Über die Abnahme der Anodenflüssigkeit an freiem Alkali geben folgende Versuche direkt Aufschluß. 300 ccm Lösung, die 15.0 g Na OH, 6.0 g NH_3 und ca. 0.4 g Cu $(OH)_2$ in 100 ccm enthielt, wurden als Anodenflüssigkeit in dem beschriebenen Trog bei einer Stromstärke von 10 Amp. $6^1/_2$ Stunden lang der Elektrolyse unterworfen; die Kathodenflüssigkeit war 15prozentige Natronlauge. Der Nitritgehalt im Anodenraum betrug zufolge der Titration mit Permanganat 7.67 Proz. Natriumnitrit. Es wurde festgestellt, daß sich durch Kochen der alkalischen Lösung der Titer gegen Kaliumpermanganat nicht ändert, also das Nitrit in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit nicht zerstört wird. 5 ccm der Anodenflüssigkeit wurden, nachdem das Ammoniak durch Kochen vertrieben war, mit überschüssiger $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure versetzt, zur Entfernung der in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure erhitzt und schließlich mit $\frac{n}{2}$ - Natronlauge wieder neutralisiert. Die Differenz zwischen der angewandten $\frac{n}{2}$ - Säure und

-Lauge ergab einen Überschuß von 22.5 ccm $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure. Diese Bestimmung ergibt in folgender Berechnung die Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit: In 5 ccm derselben sind 0.3838 g NO_2Na zufolge der Permanganattitration enthalten. Zur Zerstörung dieser Menge, bzw. zur Überführung in SO_4Na_2 waren 11.1 ccm $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure erforderlich, der Rest von 11.4 ccm war zur Sättigung des fixen Alkalis verbraucht, was einem Gehalt von 4.57 Proz. Na OH in der Anodenflüssigkeit entspricht. Die Elektrolyse wurde noch weitere $1^1/_2$ Stunden fortgesetzt, d. h. so lange, bis die in kurzen Zwischenräumen entnommenen Proben bei der Permanganattitration ergaben, daß das Maximum des Nitritgehaltes erreicht sei. Seit Beginn der Elektrolyse waren jetzt 80 Ampèrestunden in die Zelle gelangt; in derselben Weise, wie oben beschrieben, wurde jetzt Natriumnitrit, fixes Alkali sowie auch das freie Ammoniak durch Abdestillieren einer Probe bestimmt; die Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit ergab sich nach diesen Analysen zu:

9.03 % NO_2Na
2.37 % Na OH
0.89 % NH_3.

Außerdem enthielt die Lösung auch Natriumnitrat. Ein zweiter, in gleicher Weise ausgeführter Versuch, bei dem das Maximum an Nitrit nach 82 Ampèrestunden erreicht war, zeigte in der Anodenflüssigkeit einen Gehalt von 8.64 Proz. Natriumnitrit und von 2.08 Proz. freiem Natriumhydroxyd. Die Elektrolyse wurde nun noch 30 Minuten mit 10 Amp. Stromstärke fortgesetzt; der Nitritgehalt war jetzt auf 8.44 Proz. $NaNO_2$ gesunken, an freiem Natron waren nur noch 0.96 Proz. vorhanden.

Ist der Gehalt an Alkali unter einen gewissen Wert gesunken, so verschwindet das entstandene Nitrit wieder, indem es durch weitere Oxydation in Nitrat verwandelt wird. Diese Nitratbildung setzt nicht plötzlich ein, sondern sie beginnt bereits, nachdem die Elektrolyse erst wenige Stunden gedauert hat, wie ein Versuch zeigte. Daß der Grund für das Vorwalten der letzteren Reaktion nicht die Anreicherung der Lösung an Nitrit, sondern bereits die Abnahme an Natron ist, stimmt mit der Tatsache überein, daß auch durch Zusatz von Neutralsalzen gut leitende Kupferoxydammoniaklösungen bei der Elektrolyse kein Nitrit bilden. Daß der schon vorhandene Nitritgehalt der Lösung nur geringen Einfluß auf die weitere Oxydation des Ammoniaks hat, ließ sich dadurch nachweisen, daß auch Lösungen, die reichlich Nitrit, daneben aber noch genügend freies Alkali und Kupferoxydammoniak enthielten, bei der Verwendung als Anodenflüssigkeit noch Nitritbildung zeigten, und daß dabei Stromausbeuten erzielt wurden, die denen in den beschriebenen Versuchen in nicht sehr erheblichem, wenn auch deutlichem Grade nachstanden: eine Lösung von 300 ccm, die in 100 ccm 15 g NaOH, 12.0 g $NaNO_2$, 6.0 g NH_3 und ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$ enthielt, lieferte, als Anodenflüssigkeit benutzt, eine Flüssigkeit mit einem Gehalte von 16.7 Proz. Natriumnitrit. Im folgenden Versuch wurde diese Konzentration in bezug auf Nitrit sofort bei Beginn durch Zusatz des Salzes hergestellt; die Stromausbeute zeigt folgende Übersicht:

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm. enthielten ca. 16.0 g NO_2Na
15.0 g $NaOH$
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 15 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Die Anodenflüssigkeit enthielt NO_2Na	Seit Beginn	
		entstand. NO_2Na	Stromausbeute
	Prozent	Gramm	Prozent
0	16.1	—	
1	17.23	3.39	79.2
2	18.6	7.5	87.4
3½	19.83	11.19	74.5
4½	20.45	13.05	67.6
5½	21.2	15.3	64.7
6½	22.4	18.9	67.8
7½	21.55	—	—

Von der hier erreichten Nitritkonzentration wurde im folgenden Versuche wieder ausgegangen.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm. enthielten ca. 22.0 g NO_2Na
15.0 g $NaOH$
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 15 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Die Anodenflüssigkeit enthielt NO_2Na	Seit Beginn	
		entstand. NO_2Na	Stromausbeute
	Prozent	Gramm	Prozent
0	20.93	—	—
1	22.1	3.51	81.8
2	23.08	6.45	75.1
3¼	24.19	9.78	70.05
4¼	24.8	11.61	64.9
5¼	25.8	14.61	65.3
6¼	25.3	—	—

Wie ersichtlich, läßt die Stromausbeute deutlich nach, je höher der Nitritgehalt wird. Ob dieses Nachlassen der Stromausbeute in reichlicherer Sauerstoffentwicklung, in vermehrter Nitratbildung oder in beiden Vorgängen seinen Grund hat, muß dahingestellt bleiben.

Einer praktischen Darstellung von Nitrit nach dem besprochenen Verfahren würde die Abnahme des freien Alkalis im Anodenraum nicht im Wege stehen, da dasselbe an der Kathode zurückgewonnen wird und in geeigneter Weise der Anodenflüssigkeit wieder zugesetzt werden könnte. Jedoch wird von dem verwendeten Ammoniak nur ein geringer Teil zur Nitritbildung verbraucht, ein Teil unterliegt sofort der Oxydation zu Nitrat, fast die Hälfte verdunstet aber. Auch durch sorgfältige Kühlung läßt sich

in offenem Gefäße der Verlust des Ammoniaks, zumal aus der salzhaltigen Flüssigkeit, nicht vermeiden. Zudem findet an der Anode stets eine, wenn auch geringe Sauerstoffentwicklung statt, und durch das Entweichen dieser Gasblasen wird natürlich immer etwas Ammoniak mitgerissen. Die Versuche der nachstehenden Tabelle, bei denen eine 15 g NaOH in 100 ccm enthaltene Lauge mit Zusatz von wechselnden Mengen Ammoniak bei Gegenwart von Kupferhydroxyd elektrolysiert wurde, gestatten einen Schluß auf die Ausnützung des Ammoniaks, worunter das Verhältnis der größten erhaltenen Nitritmenge zu derjenigen, die das zugesetzte Ammoniak überhaupt bilden könnte, verstanden werden soll.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.

100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH neben Kupferhydroxyd sowie (siehe Spalte 1) Ammoniak.

Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 15 Proz.

Stromstärke: 10 Amp.

100 ccm Afl. enthielten Ammoniak	Nitritgehalt nach		Maximaler Nitritgehalt		Ausnützung des NH_3
	20 Ampstd.	40 Ampstd.	nach Ampstp.	Prozent	
Gramm	Prozent				Prozent
6.0	2.14	4.66	80	9.23	38.0
4.0	2.52	5.22	80	8.03	49.5
2.0	2.52	4.38	50	4.74	58.5
1.0	0.59	1.04	70	1.76	43.4

Wie zu erwarten, entspricht nach den ersten drei Versuchen einem geringeren Gehalt der ursprünglichen Lösung eine bessere Ausnützung des Ammoniaks, da ja die Verdunstung desselben in konzentrierteren Lösungen mit größerer Geschwindigkeit stattfindet als in verdünnter. Jedoch ist die Ausnützung in der 1proz. Lösung geringer als in der von doppelter Konzentration; dies ist darauf zurückzuführen, daß im ersteren Falle nur eine sehr geringe Menge Kupferoxyd zugegen war, das ja die Oxydation vermittelt. Hierauf soll später eingegangen werden.

Aus den in der zweiten und dritten Spalte der obigen Übersicht angeführten Zahlen ergibt sich, wenn man wieder von dem nur 1 Proz. Ammoniak enthaltenden Versuche absieht, daß die entstehende Nitritmenge und damit die Stromausbeute im Beginn der Elektrolyse durch die Menge des anwesenden Ammoniaks nicht beeinflußt wird; sie ist, wie früher erwähnt, nur durch den Alkaligehalt bedingt.

Sämtliche bisher angeführten Versuche wurden unter Kühlung angestellt; unterbleibt diese, so erwärmt sich die Lösung. Ein Erwärmen bei der Elektrolyse ist jedoch wegen der dadurch beschleunigten Verdunstung des Ammoniaks auf die schließliche Ausbeute nicht von Vorteil, wenn auch, wie die angestellten Versuche beweisen, im Beginn die Stromausbeuten höher sind.

Die Tabelle führt zwei, in einen Stromkreis hintereinander geschaltete Versuche an, deren Anodenflüssigkeiten gleiche Zusammensetzung hatten, 300 ccm; in 100 ccm waren enthalten 15 g Na OH, 6 g NH_3 und 0.4 g Cu $(OH)_2$. Der eine, I., wurde durch sorgfältige Eis-

kühlung auf einer Temperatur von 10° gehalten, die Temperatur des anderen, II., betrug 45 bis 48°.

Kathodenflüssigkeit: Natronlauge 15 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.

Dauer in Stunden	Gehalt an NO_2Na		Stromausbeute	
	I. (10°)	II. (45—48°)	I. (10°)	II. (45—48°)
	Prozent		Prozent	
2	2.42	2.62	84.6	91.6
4	4.63	5.32	80.8	92.9
6	6.63	6.56	77.2	76.4
8	7.98	4.94	—	—

Die Nitritbildung bei den geschilderten Versuchen kann nur auf eine katalytische Wirkung des anwesenden Kupferoxyds zurückgeführt werden. Mit einer geringen Menge des letzteren können beträchtliche Quantitäten Ammoniak oxydiert werden. Jedoch ist die Menge des zugesetzten Kupfers von bedeutendem Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit; bei geringem Kupfergehalt verzögert sich die Nitritbildung ganz außerordentlich, worauf schon hingedeutet wurde. Dies beweisen folgende Versuche:

I. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g $NaOH$
6.0 g NH_3
0.42 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 5 Stunden = 6.05 Proz.
Bei einer Stromausbeute = 84.4 Proz.
(Maximum nach 8 Stunden mit 9.75 Proz. NO_2Na und einer Stromausbeute von 84.6 Proz.)

II. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g $NaOH$
6.0 g NH_3
0.166 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 5 Stunden = 5.08 Proz.
Bei einer Stromausbeute = 70.9 Proz.

III. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g $NaOH$
6.0 g NH_3
0.0835 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 5 Stunden = 4.73 Proz.
Bei einer Stromausbeute = 65.9 Proz.
(Maximum nach 10 Stunden mit 8.53 Proz. NO_2Na und einer Stromausbeute von 59.6 Proz.

IV. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 cmm enthielten: 20 0 g $NaOH$
6.0 g NH_3
0.003 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 5 Stunden = 1.1 Proz.
Bei einer Stromausbeute = 5.4 Proz.
Nach Verlauf von 17 Stunden betrug der Nitritgehalt 3.38 Proz., das Maximum war noch nicht erreicht.

Der letzte Versuch im besonderen zeigt, daß auch eine sehr kleine Menge Kupferoxyd in ammoniakalischer Natronlauge noch vollkommen deutliche Nitritbildung bei der Elektrolyse hervorruft, wenn auch die Stromausbeuten, die man bei Anwendung einer größeren Menge des Katalysators erhält, bei weitem nicht erreicht werden.

Zur Erzielung der angegebenen Stromausbeuten ist es erforderlich, möglichst reine Reagentien zur Herstellung der Lösungen zu verwenden. Zu obigen Versuchen wurde das im Handel erhältliche, aus Natrium hergestellte Natriumhydroxyd verwendet. Die ungünstige Beeinflussung der Nitritbildung durch Anwesenheit fremder Stoffe ergibt folgende Zusammenstellung.

I. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH
(aus Natrium dargestellt)
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 6 Stunden = 7.15 Proz. NO_2 Na.
Maximum nach 8 Stunden = 9.23 Proz. NO_2 Na.

II. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH
(käuflich in Stangen)
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 6 Stunden = 6.82 Proz. NO_2 Na.
Maximum nach 7½ Stunden = 7.8 Proz. NO_2 Na.

III. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH
10.0 g $CO_3 Na_2$
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 6 Stunden = 6.56 Proz. NO_2 Na.
Maximum nach 10 Stunden = 7.5 Proz. NO_2 Na.

IV. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH
10.0 g $SO_4 Na_2$
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 6 Stunden = 6.56 Proz. NO_2 Na.

V. Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 15.0 g Na OH
10.0 g NO_3 Na
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Stromstärke: 10 Amp.
Nitritgehalt nach 6 Stunden = 4.04 Proz. NO_2 Na.
Maximum nach 9 Stunden = 4.49 Proz. NO_2 Na.

Es ist zu bemerken, daß der Zusatz von Nitrat, des letzten Oxydationsproduktes, die Nitritbildung besonders ungünstig beeinflußt.

Versuche über die Bildung von Kaliumnitrit.

Wurde an Stelle von Natriumhydroxyd als Zusatz zur Anodenflüssigkeit Kaliumhydroxyd verwandt, so war die Stromausbeute bei gleicher

prozentischer Zusammensetzung und gleicher Stromdichte geringer. Ein mit kleinerer Stromdichte angestellter Versuch ergab hingegen ein besseres Resultat. Es wurden Elektroden von gleicher Größe und Beschaffenheit wie zu den bisherigen Versuchen verwendet; auch war die Anordnung der Versuche dieselbe.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 10.0 g KOH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Kalilauge 10 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.
Anodische Stromdichte: 0.0526 Amp./qcm.

Dauer in Stunden	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2K	Stromausbeute
	Prozent	
1	1.28	72.6
2	2.47	70
3	3.49	65.9
4	3.75	53.2
5	3.62	-

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g KOH
6.0 g NH_3
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Kalilauge 20 Proz.
Stromstärke: 10 Amp.
Anodische Stromdichte: 0.0526 Amp./qcm.

Dauer in Stunden	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2K	Stromausbeute
	Prozent	
1	1.36	77.2
2 1/3	3.06	75.4
3 1/3	4.21	72.4
4 1/3	5.36	70.8
5 1/3	6.26	66.9
6 1/3	6.69	60.2
7 1/3	6.34	-

Die Elektrolyse wurde bis zur Gesamtdauer von 12 Stunden fortgesetzt, d. h. bis alles Nitrit zu Nitrat oxydiert war. Dieses Salz wurde durch Einengen der Flüssigkeit erhalten, nachdem das vorhandene Ammoniak verjagt und das dadurch ausgeschiedene Kupferoxyd entfernt war.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm.
100 ccm enthielten: 20.0 g KOH
6.0 g NH_3.
ca. 0.4 g $Cu(OH)_2$.
In den Stromkreis war ein Kupfervoltameter geschaltet.
Stromstärke: 3 Amp.
Anodische Stromdichte: 0.0158 Amp./qcm.

Dauer in Stunden	Im Coulombmeter gewogenes Cu	Amp.-Stunden seit Beginn	Gehalt der Anodenflüssigkeit an NO_2K	Stromausbeute
	Gramm		Prozent	
$3^1/_4$	1.5	9.7	1.41	82.6
6	9.2	17.46	2.51	81.4
$10^3/_4$	12.8	28.25	4.13	82.6
$12^1/_4$	9.3	36.09	5.23	82.2
$16^1/_4$	12.6	46.71	7.24	87.8
$18^3/_4$	8.3	53.7	8.35	88.0
$22^1/_4$	10.5	62.54	7.92	–

Es wurden schließlich Versuche angestellt, den Alkalizusatz durch die Hydroxyde anderer Metalle zu ersetzen, um so die betreffenden salpetrigsauren, oder bei weiter gehender Oxydation die salpetersauren Salze zu erhalten. Die Versuche führten bei Anwendung von Calcium und Magnesiumhydroxyd zu keinem Erfolg. Die Leitfähigkeit der Lösungen war zu gering; Zusatz anderer neutraler Salze wie Ammoniumchlorid, die neben der Verringerung des Widerstandes auch die Löslichkeit der betreffenden Hydroxyde erhöhen, schuf ebenfalls nicht die Bedingungen zum Eintritt der Nitritbildung. Doch trat dieselbe ein bei Anwendung von Lithium- oder Baryumhydroxyd, die bekanntlich reichlicher in Wasser löslich sind, und im geringeren Grade auch bei Zusatz von Strontiumhydroxyd.

Bildung von Lithiumnitrit.

Anodenflüssigkeit: 150 ccm.
100 ccm enthielten: 5.0 g Li OH
2.0 g NH_3
0.25 g $Cu(OH)_2$.
Kathodenflüssigkeit: Lösung von Li OH 5 Proz.
Anode: Eisenblech von 145 qcm einseitiger Oberfläche.
Kathode: Eisenblech von 100 qcm Oberfläche.
Stromstärke: 5 Amp.

Der Nitritgehalt stieg im Laufe von 8 Stunden bis auf 4.65 Proz. NO_2Li an, was einer Stromausbeute von 53 Proz. entspricht. In ähnlicher Weise, wie das auf elektrolytischem Wege dargestellte Kaliumnitrat in dem oben beschriebenen Versuche gewonnen wurde, gelang es auch hier, das in der Anodenflüssigkeit enthaltene Lithiumnitrat fast ohne Verlust zu isolieren.

Bildung von Baryumnitrit.

Als Anodenflüssigkeit dienten 1000 cm einer verdünnten Kupferoxydammoniaklösung, die mit überschüssigem gepulverten Baryt versetzt und während des Versuches dauernd gerührt wurde.
Kathodenflüssigkeit: Gesättigtes Barytwasser.
Anode: Eisenblech von 200 qcm einseitiger Oberfläche.
Kathode: Eisenblech von 100 qcm Oberfläche.
Stromstärke: 3 Amp.

Nach Verlauf von 7 Stunden enthielt die Flüssigkeit 1.44 Proz. $(NO_2)_2Ba$, die Stromausbeute betrug also 30.4 Proz. Die Elektrolyse wurde jetzt unterbrochen, trotzdem noch keine Abnahme des Nitritgehaltes statt-

gefunden hatte, der Versuch aber mit genügender Sicherheit bereits erkennen ließ, daß die Bildung des Baryumnitrites ebenfalls mit weit geringerer Stromausbeute vor sich geht als die der Alkalinitrite. Nach Entfernung des Ammoniaks und Kupfers aus der Lösung wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrat das salpetrigsaure Baryum quantitativ gewonnen.

Bei Anwendung von Strontiumhydroxydlösung unter Zusatz von Kupferoxydammoniak als Elektrolyt im Anodenraum ließ sich nur sehr schwache Oxydation des Ammoniaks feststellen. Eine gesättigte Lösung von Strontiumhydroxyd (220 ccm) wurde mit 80 ccm Kupferoxydammoniaklösung versetzt. Diese Lösung diente als Anodenflüssigkeit. Die Dauer der Elektrolyse betrug 5 Stunden bei einer Stromstärke von 1 Amp. In 5 ccm der Lösung wurde das Nitrit durch Titration mit Permanganat festgestellt, und es ergab sich, daß nur 0.43 g $(NO_2)_2$ Sr in der gesamten Anodenflüssigkeit enthalten waren.

II. Synthetische organisch-chemische Arbeiten.



3. Über die Einwirkung von Sauerstoff auf aliphatische Amine bei Gegenwart von Kupfer.[1]

Vom W. Traube und A. Schönewald.

Metallisches Kupfer wird bekanntlich von wässeriger Ammoniakflüssigkeit allein nicht angegriffen; läßt man aber Sauerstoff oder Luft zutreten, so erfolgt sogleich eine sehr rasche Oxydation, bzw. Auflösung des Metalles.

Der Chemismus dieser Reaktion ist fast gleichzeitig von Schönbein[2]) und Tuttle[3]) untersucht worden, die beide feststellten, daß es sich hierbei nicht allein um eine Oxydation des Kupfers handelt, sondern daß neben der Auflösung des Metalles eine Überführung reichlicher Mengen Ammoniak in salpetrige Säure einhergeht.

In Anknüpfung an diese älteren Versuche haben wir jetzt das Verhalten des Kupfers zu den Lösungen einiger organischer Basen geprüft.[4])

Es wurde dabei gefunden, daß bei Zutritt von Sauerstoff das Metall von den wässerigen Lösungen primärer Amine, z. B. des Äthylamins, ziemlich rasch aufgenommen wird, indem auch hier gerade wie bei Anwendung von Ammoniak zur selben Zeit eine Oxydation der Base erfolgt. Dieser Oxydationsprozeß verläuft so, daß die Alkylgruppe des Amins in Aldehyd übergeführt wird, während der Stickstoff als Ammoniak sich abspaltet.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Ein Kolben von etwa einem Liter Inhalt wurde mit 30.0 g Kupferpulver, das durch Reduktion des Oxydes im Wasserstoffstrom erhalten war, beschickt und die Luft im Kolben durch Sauerstoff möglichst vollkommen verdrängt. Es wurden nun 100 ccm 10prozentiger Äthylaminlösung, die vollkommen frei von Ammoniak war, hinzugefügt und der Kolben mit einem einfach durchbohrten Stopfen, durch den ein kurzes Glasrohr führte, verschlossen. Durch dieses letztere und einen Gummischlauch wurde er mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer verbunden,

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 39, S. 178 [1906].

[2]) Berichte der Akademie der Wissenschaften, Berlin 1856, S. 580. Chem. Zentralbl. 1857, S. 61.

[3]) Ann. d. Chem. 51, S. 283.

[4]) Vgl. A. Schönewald, Inaugural-Dissertation, Berlin, Dezember 1905.

der während der Dauer des Versuches geöffnet blieb, so daß der im Verlaufe der Reaktion absorbierte Sauerstoff durch Nachströmen aus dem Gasometer sofort ersetzt wurde. Der Kolben wurde mehrere Tage lang lebhaft geschüttelt und eine Erwärmung dabei durch zeitweises Eintauchen in Wasser vermieden. Im Beginne des Versuches fand beim Umschütteln lebhafte Sauerstoffabsorption statt, erst allmählich nahm die Geschwindigkeit der Gasaufnahme ab. Es wurden schließlich über sieben Liter Sauerstoff absorbiert. Die tiefblau gefärbte Flüssigkeit war durch reichlich ausgeschiedenes Kupferhydroxyd getrübt; auch das nicht angegriffene Metall war vollkommen mit Hydroxyd bedeckt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; die Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe oder anderer Gase wurde nicht beobachtet. Die weitere Verarbeitung der Lösung gestaltete sich folgendermaßen: Zunächst wurden etwa zwei Drittel der Lösung abdestilliert, wobei flüchtige, nicht basische Stoffe übergingen. Das farblose Destillat reagierte neutral, besaß einen eigentümlichen Geruch und zeigte alle Reaktionen des Acetaldehyds. So fand beim Kochen mit Natronlauge unter Gelbfärbung Ausscheidung von Aldehydharz statt; ferner schied eine mit ammoniakalischer Silberlösung versetzte Probe beim Erwärmen metallisches Silber in Form des „Spiegels" aus. Um die Anwesenheit des Aldehyds einwandfrei festzustellen, wurden aus einer größeren Menge des Destillates die flüchtigeren Teile auf dem Wasserbade abdestilliert unter Anwendung eines schräg aufsteigenden Kühlers, der mit Wasser von 28° gespeist wurde, und die übergehenden Dämpfe in stark gekühltem, trocknem Äther aufgenommen. In diesen wurde dann in der Kälte getrocknetes Ammoniak geleitet. Es fielen einige Gramme eines weißen, krystallisierten Körpers aus, der nach dem Absaugen und Trocknen alle Eigenschaften des Aldehydammoniaks zeigte. Der Schmelzpunkt war zwischen 70—80°, beim Aufbewahren nahm er den charakteristischen unangenehmen Geruch an. Die mit dem mehrfach umkrystallisierten Präparate ausgeführte Elementaranalyse ergab:

0.1486 g Sbst.: 0.2160 g CO_2, 0.1491 g H_2O — 0.1124 g Sbst.: 23.2 ccm N (22°, 759.5 mm).

C_2H_7ON. Ber. C 39.30, H 11.57, N 22.98.
Gef. „ 39.64, „ 11.23, „ 23.36.

Es war jetzt zu entscheiden, in Form welcher Verbindung der Stickstoff des Amins nach der Reaktion vorhanden war. Salpetrige Säure oder Stickstoff in elementarem Zustande wurden nicht gefunden, wie die später mitzuteilenden Versuche zeigen, dagegen wurde das Auftreten von Ammoniak in folgender Weise nachgewiesen. Der nach dem Abdestillieren des Aldehyds verbleibende kupferhaltige Rückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wiederum der Destillation unterworfen, die übergehenden Dämpfe in überschüssige, verdünnte Salzsäure geleitet und diese noch saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedunstet; es hinterblieb eine wenig gefärbte, bei Wasserbadtemperatur halbflüssige Salzmasse. Sie wurde zur Entfernung des Äthylaminchlorhydrates mehrfach mit Alkohol extrahiert; der hinterbleibende Rückstand, im Gewichte von 3.9 g, war rein weiß; beim Erhitzen sublimierte er, ohne vorher zu schmelzen; er bestand

aus Ammoniumchlorid, wie die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser ausgeführte Chlorbestimmung ergab.

0.1813 g Sbst.: 0.4862 g AgCl.
Ber. Cl 66.24. Gef. Cl 66.13.

Mehrfache Wiederholungen des Versuches lieferten stets dasselbe Resultat, es entstanden Acetaldehyd und Ammoniak in reichlicher Menge.

Die Autoxydation des Äthylamins bei Gegenwart von Kupfer verläuft also nicht in der Weise, daß Oxyde des Stickstoffes, bzw. Derivate derselben erhalten werden, sondern die Oxydation findet am Alkyl statt und der Stickstoff geht gleichzeitig in Ammoniak über. Nitrite irgend welcher Art wurden nicht beobachtet. Die Prüfung auf letztere konnte nicht in dem angesäuerten Einwirkungsprodukt nach den üblichen Methoden geschehen, da etwa vorhandene salpetrige Säure beim Ansäuern sofort mit dem überschüssigen Amin unter Entbindung von Stickstoff reagieren konnte. Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen:

Ein Kölbchen mit doppeltem Hals und Gasleitungsrohr wurde mit etwa 10 ccm der durch mehrtägiges Schütteln von Äthylamin, Kupfer und Sauerstoff erhaltenen blauen Lösung etwa zur Hälfte angefüllt und das Gasableitungsrohr mittels Gummischlauches an ein mit starker Kalilauge gefülltes sogenanntes Azotometer geschlossen. Auf einen der Hälse wurde mittels Gummistopfens ein kleiner Scheidetrichter aufgesetzt, durch den Stopfen des anderen endlich führte ein Zuleitungsrohr für Kohlensäure. Die Luft im Kolben, Scheidetrichter und Verbindungsschlauch wurde durch Kohlensäure vollständig verdrängt und darauf der Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure, die aus dem Scheidetrichter zugegeben wurde, angesäuert. Wäre die Lösung nitrithaltig gewesen, so hätte eine Entwicklung von Stickstoff erfolgen müssen. Dies war jedoch nicht der Fall, denn im Azotometer wurde das eintretende Gas so gut wie vollständig absorbiert.

Um festzustellen, ob salpetrige Säure oder ein Derivat derselben vielleicht doch das primäre Produkt der Oxydation sei, das dann in einer zweiten Phase der Reaktion mit überschüssigem Amin unter Entwicklung von Stickstoff reagiert hatte, wurde nachgewiesen, daß während der Auflösung des Kupfers Stickstoff überhaupt nicht entsteht, also auch kein Nitrit Zwischenprodukt sein kann. Dies geschah in folgendem Versuche:

Ein Kolben von etwa 600 ccm Inhalt wurde mit 20.0 g Kupferpulver beschickt, dann vollkommen mit Wasser gefüllt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der zwei mit Gummischlauch und Quetschhähnen versehene Glasröhren trug. Das Wasser im Kolben wurde durch käuflichen Sauerstoff, der einem Gasometer entnommen wurde, verdrängt und gewogen; das Gewicht betrug 610.0 g, das Volumen des Kolbens war demnach 610.0 ccm. Mit Hilfe eines Scheidetrichters wurden jetzt 70 ccm einer Lösung von Äthylamin, die 5.0 g freie Base enthielt, durch eines der Glasrohre mit der Vorsicht eingefüllt, daß das der Lösung entsprechende Volumen Sauerstoff (70 ccm) durch das zweite Glasrohr entweichen konnte, ohne daß atmosphärische Luft in den Kolben eindrang. Die Quetschhähne wurden jetzt geschlossen. Im Kolben befanden sich nun 610 − 70 = 540.0 ccm feuchten Sauerstoffes von Atmosphärendruck (766.0 mm) und der herrschenden Temperatur (25.0°). Die Analyse des angewandten Sauerstoffes, der frei von Kohlensäure war, ergab, daß er 10.5 Proz. fremde Gase (Stickstoff usw.) enthielt. Der verschlossene Kolben wurde jetzt ca. 12 Stunden lang geschüttelt, dann einer der Quetschhähne unter Wasser geöffnet. Es strömte dabei dem Volumen nach soviel Wasser ein, als Sauerstoff von der Lösung absorbiert war; das zurückbleibende Gas wurde aus dem zweiten Glasrohr durch weiteres Nachfließen von Wasser in ein über Wasser aufgestelltes Eudiometer geleitet. Das feuchte Gas hatte bei 758.8 mm Barometerstand und 23° ein Volumen von 195 ccm.

Die Bestimmung des Gehaltes an Sauerstoff zeigte, daß hierin 28·9 Proz. andere Gase vorhanden waren. Die beobachteten Daten beweisen durch folgende Überlegung, daß freier Stickstoff bei dem Versuch nicht entstanden war: der angewandte Sauerstoff entspricht einem Volumen von 476.8 ccm bei 760 mm Druck und 0°; darin sind 10.5 Proz. fremde Gase, d. h. 50.07 ccm. Das Volumen des nicht absorbierten Gases wäre bei den Normalverhältnissen des Druckes und der Temperatur 174.6 ccm mit einem Gehalt von 28.9 Proz. an fremden Gasen, entsprechend 50.46 ccm. Aus dem zum Versuch angewandten Gase war also ein Teil des Sauerstoffes verschwunden; eine Entwicklung von Stickstoff hatte jedoch nicht stattgefunden, denn die vor dem Versuch anwesende Menge fremder Gase (50.07 ccm) war annähernd dieselbe wie die nach Beendigung der Einwirkung vorhandene (50.46 ccm); wäre Stickstoff entstanden, so müßte letztere beträchtlich höher sein.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde 10 Proz. Äthylaminlösung angewendet und das Schütteln längere Zeit fortgesetzt, so daß aller vorhandene Sauerstoff absorbiert wurde. Das Volumen des angewandten Gases in feuchtem Zustande war 514.5 ccm, gemessen bei 765.5 mm und 24°. 11.2 Proz. davon waren nicht Sauerstoff. Es hinterblieben 57.6 ccm feuchtes Gas bei 755 ccm und 25°; dieses Gas war sauerstofffrei. Sein Volumen bei den Normalverhältnissen wäre 50.8 ccm, das der fremden Gase im angewandten Sauerstoff, ebenso berechnet, 51.18 ccm; hieraus geht mit genügender Sicherheit hervor, daß Stickstoff nicht entstanden war.

In einem dem vorigen in gewisser Beziehung ähnlichen Versuche fanden wir, daß das Verhältnis der Sauerstoffmengen, die zur Oxydation des Kupfers bzw. zur Aldehydbildung verbraucht wurden, nahezu wie 1:1 ist, daß also der absorbierte Sauerstoff zur Hälfte an das Metall gebunden wird, während die andere Hälfte das Amin angreift.

Zu diesem Versuche wurde das Kupfer nicht als Pulver, sondern in Form von 3 Drahtnetzspiralen angewendet. Der, wie oben beschrieben, hergerichtete Kolben wurde bei 20° und 763.0 mm Druck mit 610.5 ccm feuchten Sauerstoffes gefüllt, der 94.5 Proz. O_2 enthielt; nachdem 100 ccm 7proz. Äthylaminlösung hinzugefügt waren, die ihr eigenes Volumen an Sauerstoff wieder verdrängten, wurde der verschlossene Kolben unter häufigem Schütteln 2 Tage lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich blau, und die Spiralen bedeckten sich oberflächlich mit Kupferhydroxyd. Das Volumen des im Kolben befindlichen Gases wurde nach dem Überfüllen in ein Eudiometer zu 425 ccm bei 756.4 mm und 21° gefunden. Dieses Gas enthielt 90.76 Proz. reinen Sauerstoff. Die im Kolben enthaltene, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, sowie die Sperrflüssigkeit in der Eudiometerwanne, in die beim Überfüllen des Gases etwas Kupferlösung gelangt war, wurden gesammelt, die Kupferspiralen zur Auflösung des anhaftenden Hydroxydes unter Abschluß von Luft mit Essigsäure behandelt und diese essigsaure Lösung mit den übrigen kupferhaltigen Flüssigkeiten vereinigt, nachdem letztere durch Abdampfen von Ammoniak, Aldehyd und nicht angegriffenem Amin befreit waren. Zu der Lösung wurde das Kupfer hierauf durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bestimmt.

Der 5. Teil der Lösung gab 0.0777 g Cu_2S. In der gesamten Flüssigkeit befanden sich also 0.3103 g Kupfer.

Der Kolben enthielt bei Beginn des Versuches 508.0 ccm reinen O_2, bei 760 mm Druck und 0° gemessen. Das nicht absorbierte Gas enthielt 402.9 ccm O_2, auf die gleichen physikalischen Verhältnisse berechnet: von der Lösung waren also 105.1 ccm O_2, gemessen bei den Normalverhältnissen des Druckes und der Temperatur, absorbiert worden, einem Gewichte von 0.1502 g entsprechend. Die Menge des oxydierten Kupfers betrug 0.3103 g, zur Bildung des Oxydes waren also 0.0780 g O_2 erforderlich, während die Hälfte des bei dem Versuch in Reaktion getretenen Gases 0.0751 g betrug; die Übereinstimmung der Zahlen dürfte in Anbetracht der zu erwartenden Versuchsfehler genügend sein.

Der Versuch wurde wiederholt und ergab folgende Zahlen: es wurden 515 ccm feuchter käuflicher Sauerstoff bei 758.9 mm Barometerstand und einer Temperatur von 23.5° angewendet, der 84.95 Proz. O_2 enthielt. Das Volumen des mit Wasserdampf gesättigten Gases nach der

Absorption war 360 ccm bei 751.8 mm Druck und 20°, mit einem Gehalt von 74.72 Proz. O_2. Demnach waren 0.2132 g Sauerstoff während des Versuches absorbiert. Die Analyse der, wie oben beschrieben, gesammelten Flüssigkeit ergab einen Gesamtgehalt von 0.4269 g Kupfer, zu dessen Oxydation 0.1076 g Sauerstoff nötig waren, während die Hälfte der im ganzen verbrauchten Sauerstoffmenge 0.1066 g betrug. Auch hier war also der Sauerstoff zur Hälfte an das Metall bzw. an das Amin gegangen.

Die Entstehung von salpetriger Säure wurde, wie bereits angeführt, bei keinem der mehrfach angestellten Versuche erwiesen. Es kann diese Tatsache auffällig erscheinen, da ja bei der Reaktion das Amin unter Bildung von Ammoniak zersetzt wird, eine ammoniakalische Flüssigkeit aber beim Schütteln mit Kupfer und Sauerstoff sehr energisch Nitrit bildet. Man kann indessen annehmen, entweder daß bei der Einwirkung von Kupfer und Sauerstoff auf Äthylamin und Ammoniak letzteres weniger leicht angegriffen wird, wie die organische Base, oder daß sich die Oxydation des Amins direkt unter Bildung von Aldehydammoniak etwa nach der Gleichung:

$$Cu + C_2H_5NH_2 + O_2 + H_2O = Cu(OH)_2 + CH_3.CH(OH).NH_2$$

vollzieht, so daß überhaupt freies Ammoniak nicht auftritt.

In Erwägung der letzteren Möglichkeit wurde das Verhalten von Kupfer und Sauerstoff zu Aldehydammoniak geprüft. Es ergab sich, daß eine 5prozentige Lösung von Aldehydammoniak bei der Einwirkung auf Kupfer in Gegenwart von Sauerstoff nur eine sehr geringe Oxydation des Metalles veranlaßt, die zudem jedenfalls auf teilweiser Zersetzung des Aldehydammoniaks unter Freiwerden von Ammoniak beruhen dürfte.

Das Studium der Einwirkung von Sauerstoff auf Methylamin bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer ergab, daß das Amin zu Formaldehyd oxydiert wird unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak.

Ein mit 30 g Kupferpulver und 100 ccm 10prozentiger Methylaminlösung beschickter, geräumiger Kolben wurde mit Sauerstoff gefüllt und an einen mit Sauerstoff gefüllten Gasometer angeschlossen. Der Kolben wurde etwa zwei Tage lang lebhaft geschüttelt, die Flüssigkeit absorbierte dabei etwa 6 l des Gases. Das blau gefärbte Einwirkungsprodukt wurde angesäuert und etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat zeigte schwachen Formaldehydgeruch und gab folgende Reaktionen: Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wurde langsam schon in der Kälte reduziert, beim Erwärmen mit wenig Resorcin und starker Natronlauge trat intensive Rotfärbung ein. Ein größerer Teil des Destillates wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand, ca. 0.7 g, gab nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol die für Hexamethylentetramin charakteristischen Reaktionen mit Ammonmolybdat und Platinchlorid.[1]) Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.03585 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 742.2 mm).
$C_6H_{12}N_4$. Ber. N 40.00. Gef. N 40.38.

[1]) Pharmaz. Ztg. 1895, 407.

Der mit Natronlauge im Überschuß versetzte Destillationsrückstand wurde nochmals der Destillation unterworfen. Das in verdünnter Salzsäure aufgefangene Destillat hinterließ beim Eindampfen Krystalle, die mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert wurden. Sie bestanden aus Ammoniumchlorid.

0.1208 g Sbst.: 0.3224 g AgCl.

Ber. Cl. 66.24. Gef. Cl 65.90.

Auch bei diesem Versuch war salpetrige Säure nicht entstanden, da jedenfalls der entstandene Formaldehyd mit dem abgespaltenen Ammoniak sofort zu Hexamethylentetramin zusammentrat, das bei der Oxydation nicht mehr verändert, jedoch bei dem nachfolgenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder gespalten wurde.

Schließlich wurde die Einwirkung von Glykocoll, Kupfer und Sauerstoff aufeinander untersucht. Es wurde eine wässerige Lösung von 10.0 g Glykocoll in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 5.3 g Natriumhydroxyd (zur Bildung des Natriumsalzes) wie in den mehrfach beschriebenen Versuchen der Einwirkung von Sauerstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer ausgesetzt. Das Einwirkungsprodukt enthielt reichliche Mengen von salpetriger Säure, die sich beim Ansäuern der Flüssigkeit durch das Entweichen rotbrauner Dämpfe zu erkennen gab. Das Destillat aus dieser angesäuerten Lösung reagierte ebenfalls sauer. Wenn sich im vorliegenden Falle die Autoxydation in analoger Weise wie bei Anwendung von Äthyl- oder Methyl-Amin vollzogen hatte, so mußte die mit Wasserdämpfen flüchtige Glyoxylsäure im Destillat enthalten sein; dementsprechend reduzierte eine Probe desselben ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen. Das Destillat wurde mit Natronlauge in geringem Überschuß versetzt und eingedampft. Glyoxylsäure zersetzt sich dabei bekanntlich in Oxalsäure und Glykolsäure; die erstere wurde in einem Teil des mit Essigsäure aufgenommenen Rückstandes durch Fällung mit Calciumchlorid nachgewiesen, auch wurde die Anwesenheit von Ammoniak im Destillationsrückstande in gleicher Weise wie bei den früher beschriebenen Versuchen festgestellt.

---

4. Einwirkung von Aldehyden auf Orthodiamine der Pyrimidinreihe.

Von **W. Traube** und **W. Nithack.**

Der eine von uns hat vor einigen Jahren das Xanthin und viele diesem verwandte Verbindungen durch Einwirkung organischer Säuren auf gewisse Orthodiaminopyrimidine dargestellt.[1])

Neuerdings haben wir gefunden, daß man zu Xanthinbasen auch gelangen kann durch Einwirkung von Aldehyden auf dieselben Diamine des Pyrimidins in analoger Weise, wie man in der Reihe des Benzols

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 33, S. 1371 u. 3035 (1900); Ann. d. Chem. 331, S. 64. Vgl. auch Gabriel und Colmann, Ber. d. d. chem. Ges. 34, S. 1234 (1901).

die — den Purinkörpern in gewisser Beziehung vergleichbaren — sogenannten Anhydrobasen ebenfalls aus den Orthodiaminen entweder durch Einwirkung von Säuren oder von Aldehyden gewinnt.

Wir haben unsere Versuche hauptsächlich mit dem 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin, dem 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin und dem 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin angestellt.[1])

Gibt man zu der wässerigen Lösung, z. B. der zweiten Base einen Aldehyd wie Benzaldehyd, so erfolgt sogleich Abscheidung eines Kondensationsproduktes, entstanden aus je einem Molekül der Komponenten unter Austritt eines Moleküls Wasser. Durch die leichte Spaltbarkeit bei der Einwirkung von Säuren wieder in Aldehyd und Diamin ist der Körper als eine Benzylidenverbindung der Base charakterisiert.

Man kann nun diese Verbindung durch trocknes Erhitzen mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd in eine durch Säure nicht mehr spaltbare Verbindung überführen, die als ein im Glyoxalinring zweifach substituiertes Purin als 1.3-Dimethyl-7-benzyl-8-phenylxanthin aufgefaßt werden muß.

$$\begin{array}{lll}
CH_3 . N\text{——}CO & & CH_3 . N\text{——}CO \\
\quad CO \quad \dot{C} . NH_2 + C_6H_5 . COH = H_2O + & & \quad \dot{C}O \quad \dot{C} . N : CH . C_6H_5 . \\
CH_3 . \dot{N}\text{——}\ddot{C} . NH_2 & & CH_3 . \dot{N}\text{——}\ddot{C} . NH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{l}
CH_3 . N\text{——}CO \\
\quad \dot{C}O \quad \dot{C} . N : CH . C_6H_5 + C_6H_5 . COH \\
CH_3 . \dot{N}\text{——}\ddot{C} : NH_2
\end{array}$$

$$= H_2O + \begin{array}{l}
CH_3 . N\text{——}CO \\
\quad \dot{C}O \quad \dot{C} . N . C_7H_7 \\
\quad | \qquad \| \quad \rangle C . C_6H_5 \\
CH_3 . N\text{——}C . N
\end{array}$$

Auch einfach im Glyoxalinkern substituierte Purine lassen sich aus den Alkylidenverbindungen der Orthodiaminopyrimidine darstellen, nämlich durch Behandeln der letzteren mit gelinden Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid.

So entsteht aus der obigen Benzylidenverbindung, indem zwei Wasserstoffatome durch Oxydation eliminiert wurden, das 8-Phenyltheophyllin.

$$\begin{array}{ll}
CH_3 . N\text{——}CO & CH_3 . N\text{——}CO \\
\quad \dot{C}O \quad \dot{C} . N : CH . C_6H_5 + O = H_2O + & \quad CO \quad \dot{C} . NH \\
\quad | \qquad \| & \quad | \qquad \| \quad \rangle C . C_6H_5 \\
CH_3 . N\text{——}C . NH_2 & CH_3 . N\text{——}C . N
\end{array}$$

Es ist zur Gewinnung der Purine nicht notwendig, die Alkylidenverbindungen erst in Substanz darzustellen: man kann vielmehr entweder das Diamin in Eisessiglösung direkt mit der für ein Molekül berechneten Menge eines Aldehyds bei Gegenwart von Eisenchlorid behandeln oder aber mit der doppelten Menge des Aldehyds zusammenschmelzen. Es entstehen so je nachdem einfach oder zweifach im Glyoxalinring substituierte Purine.

---

[1]) Vgl. W. Nithack, Inaugural-Dissertation, Berlin, Januar 1905.

Wir haben nach diesen Methoden eine ganze Reihe zum Teil neuer Purinkörper dargestellt.

Benzyliden-4.5-diamino-3-methyl-2.6-dioxypyrimidin, $C_{12}H_{12}N_4O_2$.

Zur Überführung in die Benzylidenverbindung löst man einige Gramm des 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins[1]) in kochendem Wasser, dem man, um eine schnellere Lösung der Base zu erzielen, etwas Essigsäure zufügt. Zu der heißen Lösung gibt man alsdann die für ein Molekül berechnete Menge Benzaldehyd und einige Tropfen Alkohol. Beim Umrühren beginnt das Kondensationsprodukt in dichten Flocken sich abzuscheiden, die bei der weiteren Abkühlung der Flüssigkeit einen dicken, aus feinen Nädelchen bestehenden Krystallbrei bilden. Nach dem Erkalten saugt man ab und trocknet den Rückstand durch Aufpressen auf Ton. In Wasser und in Alkohol ist der Körper in der Kälte fast unlöslich, in heißem Alkohol löst er sich leichter und kann durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden. Er bildet dann feine Nadeln, die beim Erhitzen gegen 274° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute entspricht der Theorie. Beim Kochen mit Wasser beginnt eine teilweise Zersetzung der Substanz einzutreten, beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird sie vollständig in ihre Komponenten gespalten. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen energisch reduziert. Eine Probe der Substanz, auf dem Uhrglase mit ein paar Tropfen Salpetersäure eingedampft, hinterläßt einen purpurroten Rückstand.

0.1372 g Sbst.: 0.2957 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.1222 g Sbst.: 24.6 ccm N (18.5°, 763 mm).

$C_{12}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 58.98, H 4,95, N 23.00.
Gef. „ 58.79, „ 5.08, „ 23.25.

Oxybenzyliden-4.5-diamino-3-methyl-2.6-dioxypyrimidin, $C_{12}H_{12}N_4O_3$.

Man erhält diesen Körper, wenn man in derselben Weise, wie eben bei der Darstellung der Benzylidenverbindung angegeben wurde, die essigsaure Lösung der Base mit Salicylaldehyd behandelt. Er bildet lange, gelb gefärbte Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein zu erhalten sind. Die Ausbeute ist quantitativ; aus 1 g Base erhält man 1.5 g der neuen Verbindung. In seinem Verhalten entspricht der Körper ganz der Benzylidenverbindung.

0.1270 g Sbst.: 23.1 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{17}H_{12}N_4O_3$. Ber. N 21.58. Gef. N 21.46.

Cinnamyliden-3-methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin, $C_{14}H_{14}N_4O_2$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man in der oben geschilderten Weise zu der essigsauren Lösung des Monomethyldiamins Zimmtaldehyd gibt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich aus der Lösung in dichten, gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken ab; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper rein.

0.1415 g Sbst.: 26.2 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 20.78. Gef. N 20.81.

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 33, S. 3047 [1900].

Geranial-3-methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin, $C_{15}H_{22}N_4O_2$.

Man gewinnt diesen Körper beim Behandeln der essigsauren Lösung der Base mit Citral. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ihn in fast farblosen Nädelchen. Wie die Cinnamylidenverbindung reduziert die Substanz ammoniakalische Silberlösung und läßt sich beim Erhitzen mit Säuren spalten.

0.1497 g Sbst.: 0.3397 g CO_2, 0.0990 g H_2O. — 0.1452 g Sbst.: 25.0 ccm N (23.5°, 765 mm).

$C_{15}H_{22}N_4O_2$. Ber. C 62.00, H 7.63, N 19.34.
Gef. „ 61.89, „ 7.40, „ 19.51.

3-Methyl-7-benzyl-8-phenylxanthin, $C_{19}H_{16}N_4O_2$.

Zur Überführung in das 3-Methyl-7-benzyl-8-phenylxanthin versetzt man die Benzylidenverbindung des obigen Diamins in einem Reagenzglase mit der berechneten Menge Benzaldehyd und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang im Paraffinbad auf 180°. Es schmilzt dabei zu einer rotbraunen Flüssigkeit, während unter Aufkochen Wasserdampf entweicht. Sobald keine Blasen mehr aufsteigen, ist die Reaktion beendet und man läßt erkalten. Die zu einer dunkelrotbraunen Masse erstarrte Schmelze geht beim Digerieren mit Alkohol auf dem Wasserbad in Lösung; beim Erkalten scheidet sich das neue Xanthinderivat krystallinisch ab. Der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Körper ist gelblich gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bleibt er unverändert; Aldehyd wird nicht mehr abgespalten. In Alkalien ist er mit gelber Farbe löslich und kann aus der Lösung durch Ansäuern wieder gefällt werden.

0.1380 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{19}H_{16}N_4O_2$. Ber. N 16.90. Gef. N 16.54.

3-Methylxanthin, $C_6N_6N_4O_2$.

5 g des Methyldiaminodioxypyrimidins wurden mit nicht zuviel Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, bis der größte Teil des Diamins in Lösung gegangen war. Alsdann wurden 3 g einer 35proz. wässerigen Formaldehydlösung hinzugefügt, worauf nach kurzer Zeit der Rest der Base sich ebenfalls auflöste. In die Lösung wurden nun 10 g wasserfreies, sublimiertes Eisenchlorid eingetragen und, nachdem alles gelöst war, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak versetzt, um noch vorhandene Säure abzustumpfen, worauf sich beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag ausschied, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen eine hellgraue Farbe zeigte. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt betrug 3.5 g. Dasselbe wurde nunmehr mit verdünntem Ammoniak behandelt, das Ungelöste abfiltriert und das Filtrat mit 25proz. Essigsäure versetzt, wodurch ein dichter Niederschlag ausfiel, dessen Fällung nach 12 Stunden vollständig war. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde er durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in feinen Nadeln erhalten, die noch eine schwach gelbe Färbung besaßen; nach nochmaligem Umkrystallisieren war das Methylxanthin farblos.

Schneller wurde die Verbindung auf folgende Weise rein erhalten. Das aus der eingeengten essigsauren Lösung abgeschiedene Rohprodukt wurde unter Zusatz von Tierkohle mit verdünnter Salzsäure gekocht. Das Filtrat, das noch eisenhaltig war, wurde mit Ammoniak übersättigt und zum Sieden erhitzt, wodurch alles Eisen gefällt wurde. Aus der vom Eisenhydroxyd abfiltrierten Lösung wurde darauf durch verdünnte Essigsäure das Methylxanthin in farblosen, feinen Nadeln ausgeschieden.

0.1009 g Sbst.: 0.1594 g CO_2, 0.0345 g H_2O. — 0.1260 g Sbst.: 36.6 ccm N (20°, 758 mm).

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. C 43.32, H 3.64, N 33.79.
Gef. „ 43.08, „ 3.82, „ 33.75.

Die Substanz war in Alkohol und in Wasser in der Kälte sehr schwer löslich, leichter löste sie sich in heißem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten wieder krystallinisch ausschied. Von verdünnten Säuren wie von Alkalien wurde sie leicht aufgenommen. Aus der ammoniakalischen Lösung konnte sie durch Ansäuern der Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure krystallinisch ausgefällt werden. Eine kleine Menge der Substanz, mit Chlorwasser eingedampft, gab beim Betupfen mit Ammoniak charakteristische Purpurfärbung. Eine andere Probe des Körpers hinterließ nach dem Eindampfen mit Salpetersäure einen schwach gelblich gefärbten Rückstand.

Besonders charakteristisch war das Verhalten der Verbindung gegen Silbernitratlösung. Wurde die ammoniakalische Lösung des Methylxanthins mit Silbernitrat versetzt, so bildete sich ein gallertartiger Niederschlag, der sich als auch in der Hitze beständig erwies. Versetzte man die Lösung der Substanz in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat und erwärmte sie, so schied sich nach dem Erkalten das entstandene Silbersalz krystallinisch in feinen Nadeln ab. Löste man diese durch Erwärmen in der Mutterlauge wieder und ließ dann erkalten, so krystallisierte nunmehr das Salz in Prismen aus. Derselbe Übergang aus der einen Krystallform in die andere fand auch statt, wenn man die ausgeschiedenen Nadeln 24 Stunden mit der Mutterlauge in Berührung ließ.

Beim Erhitzen der Substanz bis auf 300° färbte sie sich dunkler, ohne zu schmelzen.

Alle diese Eigenschaften teilte die Verbindung mit dem von E. Fischer[1]) und von W. Traube[2]) dargestellten 3-Methylxanthin. Zur völligen Identifizierung wurde das letztere nach dem von W. Traube angegebenen Verfahren dargestellt, um so einen direkten Vergleich mit dem aus Formaldehyd gewonnenen Produkt zu ermöglichen.

Die nach beiden Verfahren hergestellten Substanzen, sowie ihre Silbersalze erwiesen sich hierbei als identisch, so daß die Natur des mit Hilfe des Formaldehyds dargestellten Xanthinderivates festgestellt ist.

3-Methyl-8-oxyphenylxanthin, $C_{12}H_{10}N_4O_3$.

Zur Darstellung eines in der Stellung 8 durch die Oxyphenylgruppe substituierten 3-Methylxanthins wurde 1 g Diamin durch Erwärmen in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, S. 1986 (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 3048 (1900).

Eisessig gelöst und dann 1 g Salicylaldehyd und 1.3 g wasserfreies Eisenchlorid hinzugefügt. Um die neue Verbindung aus dem Reaktionsgemisch abzuscheiden, wurde die Essigsäure mit Ammoniak abgestumpft und die Lösung mit Wasser verdünnt. Nach 24 Stunden hatte sich der Körper in feinen Nädelchen abgeschieden, die in heißem Alkohol leicht löslich waren. Die durch Umkrystallisieren gereinigte Substanz bildete schließlich völlig farblose Nadeln. Durch Kochen mit Säuren wurde Salicylaldehyd nicht mehr abgespalten; ammoniakalische Silberlösung wurde auch beim Kochen nicht reduziert. Eine mit Salpetersäure abgedampfte Probe hinterließ einen gelblichen Rückstand.

0.1372 g Sbst.: 0.2794 g CO_2, 0.0502 g H_2O. — 0.1148 g Sbst.: 21.3 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{12}H_{10}N_4O_3$. Ber. C 55.76, H 3.90, N 21.75.
Gef. „ 55.54, „ 4.09, „ 21.67.

3-Methyl-8-isobutylxanthin, $C_{10}H_{14}N_4O_2$.

3 g Methyldiaminodioxypyrimidin wurden auf dem Wasserbade mit Eisessig erwärmt, dann 1.5 g Valeraldehyd und, nachdem vollständige Lösung eingetreten war, noch 6 g wasserfreies Eisenchlorid hinzugegeben. Die braungelbe Flüssigkeit blieb kurze Zeit in der Wärme stehen; alsdann wurde der Eisessig weggedampft, bis nur noch ein brauner, dickflüssiger Rückstand verblieb. Dieser wurde mit Wasser aufgenommen; aus der anfangs klaren Lösung schieden sich beim Umrühren bald feine, schwach bräunlich gefärbte Nadeln ab, deren Menge 2.5 g betrug. Dieses Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht und aus der filtrierten Lösung das neue Purinderivat, das 3-Methyl-8-isobutylxanthin, durch Ammoniak gefällt. Nach dem folgenden Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser wurde die Verbindung in feinen, farblosen Nadeln erhalten. Ammoniakalische Silberlösung wurde durch die Substanz nicht verändert; eine mit Salpetersäure auf dem Uhrglas eingedampfte Probe hinterließ einen gelblichweißen Rückstand. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde kein Valeraldehyd abgeschieden.

0.1271 g Sbst.: 27.0 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{10}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 25.2. Gef. N 25.00.

Benzyliden-4.5-diamino-1.3-dimethyl-2.6-dioxypyrimidin, $C_{13}H_{14}N_4O_2$.

Das 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxyprimidin[1]) wird in ähnlicher Weise wie das analoge einfach methylierte Diamin in eine Benzalverbindung übergeführt, indem man die Base in siedendem Alkohol löst, dazu Benzaldehyd in geringem Überschuß fügt und die Lösung, nachdem sie noch einige Zeit erwärmt worden ist, erkalten läßt. Während des Abkühlens beginnt das Kondensationsprodukt allmählich auszukrystallisieren. Man reinigt es durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und erhält so orangegelbe Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Durch Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein; ebenso scheiden Mineralsäuren beim Erwärmen den Benzaldehyd wieder ab. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Substanz kräftig reduziert.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 3053 (1900).

0.1626 g Sbst.: 0.3592 g CO_2, 0.0817 g H_2O. — 0.1290 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{13}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 60.40, H 5.46, N 21.75.
Gef. „ 60.25, „ 5.62, „ 21.99.

1.3-Dimethyl-7-benzyl-8-phenylxanthin.

7-Benzyl-8-phenyltheophyllin, $C_{20}H_{18}N_4O_2$.

Die Verbindung wird erhalten beim Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen der eben beschriebenen Benzylidenverbindung mit Benzaldehyd, oder wenn man ein Molekül des Diamins direkt mit zwei Molekülen Benzaldehyd längere Zeit auf 180° erhitzt. In diesem Fall beginnt die Reaktion schon in der Kälte und wird beim Erwärmen ziemlich heftig. Im übrigen ist das Verfahren dasselbe wie bei der Darstellung der entsprechenden Verbindung aus dem Monomethyldiaminopyrimidin.

Der durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigte Körper besitzt hellgelbe Farbe und schmilzt bei 221° unter gleichzeitiger Zersetzung. Beim Kochen mit Mineralsäuren bleibt die Verbindung unverändert.

0.1105 g Sbst.: 0.2801 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.1388 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{20}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 69.30, H 5.24, N 16.22.
Gef. „ 69.13, „ 5.21, „ 16.22.

1.3-Dimethyl-8-phenylxanthin.

8-Phenyltheophyllin, $C_{13}H_{12}N_4O_2$.

Zur Darstellung des 8-Phenyltheophyllins wurde die Benzylidenverbindung des Dimethyldiaminodioxypyrimidins in siedendem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung der berechneten Menge wasserfreien Eisenchlorids in Alkohol gefügt. Die anfangs dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit wird beim Kochen gelb, dann farblos, während sich ein schwach gefärbter, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ihn in farblosen, rhombischen Täfelchen. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Beim Erwärmen mit Alkalien geht sie in Lösung, beim Ansäuern wird sie unverändert wieder abgeschieden. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Erwärmen von der Substanz nicht verändert. Ebensowenig spalten Säuren beim Kochen Aldehyd aus der Verbindung ab. Eine mit Salpetersäure eingedampfte Probe der Substanz hinterläßt einen gelblichweißen Rückstand. Beim Erhitzen des Körpers im Schmelzröhrchen bis 300° blieb er unverändert.

0.1250 g Sbst.: 0.2782 g CO_2, 0.0542 g H_2O. — 0.1312 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{13}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.
Gef. „ 60.70, „ 4.85, „ 21.92.

1.3-Dimethyl-7-oxybenzyl-8-oxyphenylxanthin.

7-Oxybenzyl-8-oxyphenyltheophyllin, $C_{20}H_{18}N_4O_4$.

Durch Einwirkung von Salicylaldehyd (1 Mol.) auf Dimethyldiaminodioxypyrimidin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung erhält man die bei 242° sich zersetzende, in gelben Nadeln krystallisierende Oxybenzalverbindung der Base, die leicht wieder in ihre Komponenten gespalten

wird. Erhitzt man dagegen das Diamin mit der für zwei Molekulargewichte berechneten Menge Salicylaldehyd trocken auf 180°, so entsteht ein Derivat des Purins, das kurz als 7-Oxybenzyl-8-oxyphenyltheophyllin bezeichnet werden kann. Der nach dem Erhitzen verbleibende Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge behandelt und aus dem Filtrat vom ungelöst bleibenden das neue Purinderivat durch Säuren ausgeschieden. Es resultiert zunächst eine amorphe Masse, die nach dem Trocknen auf Ton aus wenig Eisessig umkrystallisiert werden kann. Man erhält schließlich den Körper in Gestalt eines gelben, krystallinischen Pulvers. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe schon in der Kälte; durch Säuren wird er aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

0.1535 g Sbst.: 0.3569 g CO_2, 0.0682 g H_2O. — 0.0773 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{20}H_{18}N_4O_4$ Ber. C 63.44, H 4.79, N 14.84.
Gef. „ 63.41, „ 4.97, „ 14.63.

1.3-Dimethyl-8-oxyphenylxanthin.

8-Oxyphenyltheophyllin, $C_{13}H_{12}N_4O_3$.

Zu dem in heißem Alkohol gelösten Oxybenzylidenderivat des Dimethyldiaminopyrimidins wurde eine alkoholische Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid gefügt; beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich die neue Verbindung in dichten, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man die Verbindung in farblosen Nadeln. Beim Befeuchten mit Alkalilauge färbte sich die Substanz braun. Mit verdünnten Alkalien ging sie in Lösung; aus der farblosen Flüssigkeit wurde sie beim Ansäuern als Gallerte gefällt. Beim Erhitzen der Substanz im Schmelzröhrchen bis gegen 300° blieb sie unverändert. Ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reduziert; ebensowenig war beim Kochen mit Säuren eine Abspaltung von Salicylaldehyd zu bemerken. Von der mit Salpetersäure eingedampften Substanz hinterblieb ein schwach gelblich gefärbter Rückstand.

0.1620 g Sbst.: 0.3404 g CO_2, 0.0625 g H_2O. — 0.1109 g Sbst.: 19. ccm N (16°, 766 mm.)

$C_{13}H_{12}N_4O_3$ Ber. C 57.20, H 4.44, N 20.63.
Gef. „ 57.31, „ 4.32, „ 20.78.

1.3-Dimethyl-8-isobutylxanthin.

8-Isobutyltheophyllin, $C_{11}H_{16}N_4O_2$.

Bei der Darstellung eines im Glyoxalinkern durch Isobutyl substituierten Purins aus dem 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin wurde das erste Einwirkungsprodukt des Valeraldehyds auf das Diamin nicht isoliert, sondern es wurden Kondensation und Oxydation in derselben Lösung vorgenommen.

2 g Dimethyldiaminodioxypyrimidin wurden in Alkohol gelöst, 1 g Valeraldehyd zugefügt und das Gemisch mit einer Lösung von 2.8 g wasserfreien Eisenchlorids in Alkohol versetzt, wobei es sich unter Erwärmung tief braun färbte. Die Lösung, die auch nach längerem Stehen klar blieb, wurde nun mit Wasser verdünnt und dadurch ein bräunlicher Niederschlag zur Abscheidung gebracht. Nach dem Absaugen wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Valer-

aldehydgeruchs gekocht, das Ungelöste abfiltriert, und aus der Lösung das neue Theophyllinderivat mit Ammoniak krystallinisch gefällt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich; in Eisessig und in heißem Wasser löst sie sich ebenfalls leicht. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert sie beim Erkalten in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung beständig. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Substanz nicht reduziert. Eine Probe des Körpers, mit Salpetersäure eingedampft, hinterläßt einen gelblichen Rückstand.

0.1326 g Sbst.: 0.2704 g CO_2, 0.0803 g H_2O. — 0.1098 g Sbst.: 22.2 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{11}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 55.86, H 6.82, N 23.77.
Gef. „ 55.62, „ 6.77, „ 23.70.

7-Benzyl-8-phenylguanin, $C_{18}H_{15}N_5O$.

Fügt man zu einer heißen, wässerigen Lösung des 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidins[1]) die berechnete Menge Benzaldehyd, so scheidet sich alsbald die Benzylidenverbindung der Base in gelben Nadeln ab, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen, und welche von Säuren leicht unter Abspaltung des Aldehyds zerlegt werden.

0.0904 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}N_5O$. Ber. N 30.63. Gef. N 30.36.

Erhitzt man diese Benzalverbindung weiter mit einem Molekulargewicht oder auch das obige Triamin direkt mit zwei Molekulargewichten Benzaldehyd längere Zeit auf 180°, so entsteht ein Derivat des Guanins, das 7-Benzyl-8-phenylguanin.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Erhitzen zunächst als dunkelbraune Masse, die sich leicht in heißem Alkohol löst. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man den neuen Körper in hellgelben Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren sich nicht verändern.

0.1296 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{18}H_{15}N_5O$. Ber. N 22.12. Gef. N 22.14.

5. Synthese des 3-Methylhypoxanthins.[2])

Von **W. Traube** und **F. Winter.**

Der eine von uns hat vor einigen Jahren[3]) gezeigt, daß man die weitverbreitet im tierischen und pflanzlichen Organismus sich findenden Xanthin- oder Purinbasen, welche von E. Fischer durch Umwandlung der Harnsäure zuerst künstlich dargestellt worden waren, auch durch direkte Synthese von der Essigsäure, bzw. Cyanessigsäure aus leicht aufbauen kann.

Durch Kombination von Harnstoff mit Cyanessigsäure erhielt man das 4-Amino-2.6-dioxypyrimidin:

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 23. S. 1377 (1900).
[2]) Vgl. Arch. Pharm. 1906, Heft 1, S. 11.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 1371 und 3035.

```
NH—CO              N=C.OH
|   |              |   |
CO  CH2   bzw. HO.C    CH
|   |              ||  ||
NH—C=NH            N—C.NH2,
```

das auf dem Wege über eine Isonitrosoverbindung ohne Schwierigkeit übergeführt werden kann in das 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidin:

```
NH—CO              N=C.OH
|   |              |   |
CO  C.NH2  bzw. HOC    C.NH2
|   ||             ||  ||
NH—C.NH2           N—C.NH2.
```

Die letztere Base geht sodann beim Behandeln mit starker Ameisensäure in Xanthin,

```
NH  CO
|   |
CO  C  NH
|   ||    >CH,
NH—C——N
```

über, indem als Zwischenprodukt ein Formylderivat des Diamins entsteht.

Ersetzt man bei dieser Reihenfolge von Reaktionen von vornherein den Harnstoff durch Guanidin oder durch methylierte Harnstoffe, so erhält man Guanin bzw. methylierte Xanthine, wie das 1.3-Dimethylxanthin oder Theophyllin und das durch weitere Methylierung leicht in Theobromin und Kaffein überführbare 3-Methylxanthin.

Es ist etwas später[1]) gelungen, auf einem ganz ähnlichen Wege auch das Hypoxanthin oder Sarkin synthetisch darzustellen, und zwar unter Verwendung des Schwefelharnstoffes. Man gelangte so zunächst nicht zum Hypoxanthin,

```
N——CO
||  |
HC  C—NH
|   ||    >CH,
NH—C——N
```

selbst, sondern zu einem schwefelhaltigen Derivat desselben, dem 2-Thiohypoxanthin,

```
NH—CO
|   |
SC  C—NH
|   ||    >CH:
NH—C——N
```

doch ließ sich dieser Schwefelkörper durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffhyperoxyd oder Salpetersäure leicht in das Hypoxanthin überführen.

Die Methylierung[2]) des letzteren läßt sich nach M. Krüger direkt ausführen durch Erhitzen der Base in wässerig-alkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Alkali. Es entsteht auf diesem Wege nicht ein einfach methyliertes Produkt, sondern gleich ein Dimethylhypoxanthin, dessen Konstitution später von E. Fischer als die eines 1.7-Dimethylhypoxanthins ermittelt wurde.

[1]) Liebigs Annalen, 331, S. 64.
[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 18, S. 434.

Monomethylierte Hypoxanthine, bei denen das Methyl am Stickstoff haftet, sind der Theorie nach vier verschiedene möglich, von denen zwei, nämlich das 7- und 9-Methylhypoxanthin bereits bekannt sind. Diese Verbindungen, in denen beiden das Methyl im *Glyoxalinring* sich befindet, sind von E. *Fischer* dargestellt worden.

Er erhielt das 7-Methylhypoxanthin aus dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin durch Behandeln mit Alkali und darauffolgende Reduktion des zunächst entstandenen 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins.[1]) Das 9-Methylhypoxanthin[2]) wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das 9-Methyladenin gewonnen.

Wir haben versucht, eins der noch unbekannten einfach methylierten Hypoxanthine darzustellen, bei denen das Methyl im *Pyrimidinkern* sich befinden mußte.

Es wurde dafür dieselbe Reaktionsfolge benutzt, die zum Hypoxanthin selbst geführt hatte, nur daß statt des Schwefelharnstoffes dessen *Monomethylderivat* als Ausgangsmaterial diente.

Der Methylschwefelharnstoff reagiert mit Natriumcyanessigester beim Kochen in alkoholischer Lösung unter Alkoholabspaltung und Ringschluß. Es bildet sich dabei das in Alkohol schwer lösliche Natriumsalz des 3-Methyl-4-amino-6-oxy-2-thiopyrimidins[3]), das auch als 3-Methyl-4-amino-2-thiouracil aufgefaßt werden kann.

$$\begin{array}{ccccccccc} NH_2 & & COOC_2H_5 & & & NH & — & CO & \\ | & & | & & & | & & | & \\ SC & + & CH_2 & = & C_2H_5OH + SC & & & CH_2 & \text{bzw.} \\ | & & | & & & | & & | & \\ NH(CH_3) & & CN & & & N(CH_3) & — & C{=}NH & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccc} N & = & C(OH) & & NH & — & CO \\ | & & | & & | & & | \\ SC & & CH & \text{bzw.} & SC & & CH \\ | & & \| & & | & & \| \\ N(CH_3) & — & CNH_2 & & N(CH_3) & — & C — NH_2 \end{array}$$

In diesem Kondensationsprodukte war die Stellung des Methyls zunächst zweifelhaft.

Je nach der Art, in der sich der Methylschwefelharnstoff an den Cyanessigester anlagert, konnte der entstehende Körper entweder an *erster* oder an *dritter* Stelle methyliert sein.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Körper durch wiederholtes Eindampfen mit 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung vom Schwefel befreit. Der farblose Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich identisch mit dem von W. *Traube*[4]) früher dargestellten 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin, wie aus direkter Vergleichung beider Körper hervorging. Aus dieser Übereinstimmung ist mit Sicherheit zu schließen, daß auch der schwefelhaltige Körper, ebenso wie das aus diesem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 2409.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, S. 113.

[3]) Streng genommen, läßt sich diese Verbindung nicht auf den Typus des Pyrimidins zurückführen; nur um die Analogie mit den entsprechenden nichtmethylierten Verbindungen zum Ausdruck zu bringen, ist diese Bezeichnung übernommen.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, S. 3039.

gewonnene, später zu beschreibende Methylhypoxanthin, das Methyl an dritter Stelle enthält.

Salpetrige Säure wirkt in der Kälte, rascher beim schwachen Erwärmen, auf das 3-Methyl-4-amino-6-oxy-2-thiopyrimidin ein, unter Wasserabspaltung und Entstehung einer gut krystallisierenden Isonitrosoverbindung, die mit Alkalien tief rot gefärbte Salze bildet.

```
     NH ——— CO                        NH ——— C=O
     |       |                        |       |
    S=C     C=H2 + ONOH  =  H2O + S=C       C=NOH
     |       |                        |       |
    N(CH3) — C=NH                   N(CH3) — C=NH
```

Durch Kochen mit gelbem Schwefelammon wird diese Isonitrosoverbindung zu einem Diamin, dem 3-Methyl-4.5-diamino-2-thiouracil, oder 3-Methyl-4.5-diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin reduziert.

```
     NH ——— CO                 N ——— CO
     |       |                 ||     |
     SC      C—NH2  bzw. HS—C      C—NH2
     |       ||                |      ||
    N(CH3) — C—NH2          N(CH3) — C—NH2
```

Dasselbe wurde zur Überführung in ein Monoformylderivat mehrere Stunden lang mit konzentrierter Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Der Formylkörper schied dabei sich zum Teil schon während des Kochens, in der Hauptmenge beim Erkalten der Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag ab.

```
       N ——— CO                             N ——— CO
       ||     |                             ||     |         H
    HS—C     C—NH2 + HOOCH = H2O + HS—C      C—N<
       |      ||                            |      ||        CHO
      N(CH3)—C—NH2                         N(CH3)—C—NH2
```

Die Verbindung verlor beim Erhitzen selbst auf hohe Temperatur kein Wasser; um die Wasserabspaltung und damit den Ringschluß zum Purinderivat zu bewerkstelligen, wurde der Körper zuerst in sein Kaliumsalz übergeführt, das beim darauffolgenden Erhitzen bei ca. 250° ein Molekül Wasser abgab.

```
       N ——— CO                                N ——— CO
       ||     |         H                      ||     |
    HS—C     C—NH — C<          = H2O + HS—C        C—NH
       |      ||        O                      |      ||     >CH
      N(CH3)—C—N = H2                         N(CH3)—C ——— N
```

Aus dem so erhaltenen Kaliumsalze ließ sich das Thiohypoxanthin durch verdünnte Säure abscheiden.

Zur Entfernung des Schwefels haben wir den letzteren Körper mit 25proz. Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei wird der Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydiert und an die Stelle der Hydrosulfürgruppe im Thiohypoxanthin tritt ein Wasserstoffatom.

Der entstandene schwefelfreie Körper ist das 3-Methylhypoxanthin:

```
       N ——— CO
       ||     |
     H—C     C—NH
       |      ||    >CH
      N(CH3)—C ——— N
```

3-Methyl-4-amino-6-oxy-2-thiopyrimidin: $C_5H_7N_3OS$.

10 g Methylschwefelharnstoff wurden zu einer Lösung von 2.6 g Natrium in 65 ccm absolutem Alkohol gegeben und dem Gemisch 12.6 g Cyanessigester zugefügt. Es entstand eine klare Lösung, die am Rückflußkühler ca. 4 Stunden lang gekocht wurde. Während des Kochens schieden sich an den Wänden des Gefäßes allmählich krystallinische Krusten ab, deren Stärke beim Abkühlen der Lösung beträchtlich zunahm. Nach dem völligen Erkalten wurde der Alkohol von dem Niederschlage abgegossen und auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade verdampft. Der Abdampfrückstand sowie der Niederschlag wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es entstand ein Niederschlag und schließlich erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei farbloser Krystalle. Diese wurden durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Aus 10 g Methylschwefelharnstoff wurden ca. 17 g des Kondensationsproduktes erhalten. Der Körper löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisiert daraus in schönen farblosen Nadeln. Zur Analyse wurde er bei 150° getrocknet.

1. 0.2136 g Substanz gaben 0.2999 g CO_2 und 0.088 g H_2O.
2. 0.1134 „ „ „ 26.4 ccm N (850 mm, 18°).
3. 0.2128 „ „ „ 0.3122 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_7N_3OS$:	Gefunden:
C 38.21	38.28 Proz.
H 4.45	4.57 „
N 26.75	26.74 „
S 20.38	20.15 „

3-Methyl-4-imino-5-isonitroso-6-oxy-2-thiopyrimidin: $C_5H_6N_4O_2S$.

5 g des Kondensationsproduktes wurden in der berechneten Menge Normalnatronlauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit — 2.4 g $NaNO_2$ — versetzt und zu der Lösung ein großer Überschuß von Essigsäure, etwa das Zehn- bis Zwölffache der berechneten Menge, gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich bald tief violett, während der beim Säurezusatz entstandene dicke Niederschlag anfangs rosa gefärbt war. Erst beim längeren Stehen nahm der Niederschlag eine violettgrüne Färbung an, die nach dem Trocknen des Körpers an die Farbe des Zinkstaubes erinnerte. Gegen Ende der Reaktion, deren Dauer zwischen 4 und 6 Stunden schwankte, wurde das Gemisch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Stärkeres Erwärmen am Anfang des Versuches und größerer Säureüberschuß beschleunigten die Reaktion, beeinträchtigten jedoch die Ausbeute. Bei der angegebenen Versuchsanordnung war die Ausbeute nahezu quantitativ. Nach beendeter Reaktion wurde der Isonitrosokörper durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser und darauf mit Alkohol und Äther gewaschen. In viel kochendem Wasser löst sich der Körper und kyrstallisiert beim Erkalten aus der Lösung in violettgrünen Nadeln. Er bildet mit Alkalien schön rot gefärbte Salze, von denen das Ammoniaksalz verhältnismäßig schwer löslich ist. Das Baryumsalz bildet derbe braune Nadeln, die meist sternförmig gruppiert sind. Zur Analyse wurde der Isonitrosokörper mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisiert.

1. 0.1696 g Substanz gaben 0.2018 g CO_2 und 0.051 g H_2O.
2. 0.1036 „ „ „ 27.2 ccm N (756 mm, 20°).

Berechnet für $C_5H_6N_4O_2S$:	Gefunden:
C 32.25	32.44 Proz.
H 3.22	3.34 „
N 30.10	29.87 „

3-Methyl-4.5-diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin: $C_5H_8N_4OS$.

Die zur Reduktion von 10 g des Isonitrosokörpers ungefähr erforderliche Menge gelben Schwefelammons wurde zum Sieden erhitzt und der Körper portionenweise in die siedende Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung färbte sich unter lebhaftem Aufschäumen sofort tiefrot, die Farbe schlug aber bald in Gelbbraun um. Während der Dauer der Reaktion, die unter beständigem schwachen Kochen ausgeführt wurde, prüfte man wiederholt, ob noch genügend Schwefelwasserstoff in der Lösung war; erforderlichenfalls mußte noch etwas Schwefelammon zugegeben werden. War der Isonitrosokörper vollständig in die Flüssigkeit eingetragen, so wurde noch so lange gekocht, bis die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs verjagt war und der Schwefel sich in dichten zusammengeballten Massen abgeschieden hatte. Die gelbe Flüssigkeit wurde schließlich noch heiß vom Schwefel abgesaugt. Beim Erkalten krystallisierte daraus die Diaminobase in derben gelben Nadeln, die sich auf dem Boden des Gefäßes absetzten. Um die Base vom anhaftenden Schwefel zu befreien, wurde sie mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten auch nach dem Behandeln mit Tierkohle eine schwach gelbe Färbung. Im Durchschnitt wurden aus 10 g Isonitrosokörper 6—7 g der Diaminobase erhalten. Durch Auskochen des abgeschiedenen Schwefels mit Wasser wurde noch eine zweite Krystallisation gewonnen.

Die Base reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und löst sich leicht wie in Säuren so auch in Alkalien. In Alkohol ist sie auch beim längeren Kochen nahezu unlöslich.

1. 0.2336 g Substanz gaben 0.2994 g CO_2 und 0.0952 g H_2O.
2. 0.1324 „ „ „ 38.0 ccm N (758 mm, 22°).
3. 0.3121 „ „ „ 0.4197 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_8N_4OS$:	Gefunden:
C 34.88	34.94 Proz.
H 4.65	4.53 „
N 32.55	32.43 „
S 18.60	18.46 „

Formylderivat des 3-Methyl-4.5-diamino-6-oxy-2-thiopyrimidins: $C_6H_8N_4O_2S$.

5 g des Diamins wurden mit ungefähr der 15fachen Menge starker Ameisensäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Zuerst trat Lösung ein, nach einiger Zeit schied sich aus der kochenden Lösung ein gelber Niederschlag ab, der sich beim Abkühlen der Flüssigkeit beträchtlich vermehrte. Nach dem völligen Erkalten wurde die Säure von dem Niederschlage abgegossen und verdampft. Es hinterblieb ein gelber Rückstand, der zu dem Niederschlage gefügt wurde. Da der Körper in Wasser und anderen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich ist, mußte er durch Umfällen gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wurde er in Wasser

möglichst fein verteilt und durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, mit Essigsäure versetzt und rasch filtriert, worauf sich die Formylverbindung wieder abschied. Wenn der Körper zweimal in der angegebenen Weise behandelt war, bildete er vollkommen farblose, feine Nadeln. Aus 5 g Diaminobase wurden 3 g des reinen Formylkörpers erhalten.

1. 0.122 g Substanz gaben 0.1602 g CO_2 und 0.0464 g H_2O.
2. 0.1041 „ „ „ 25.7 ccm N (756 mm, 21°).

Berechnet für $C_6H_8N_4O_2S$:	Gefunden:
C 36.00	35.81 Proz.
H 4.00	4.22 „
N 28.00	27.94 „

3-Methyl-2 thiohypoxanthin: $C_6H_6N_4OS$.

Das Formylderivat selbst spaltet beim Erhitzen kein Wasser ab, wohl aber sein Kaliumsalz. Das Natriumsalz erwies sich als hygroskopisch und war infolgedessen nicht zu verwenden. Um das Kaliumsalz zu isolieren, wurden 3 g des Formylkörpers in der für ein Molekül berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und die Lösung mit ca. 150 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dabei scheidet sich das Kaliumsalz in langen farblosen Nadeln ab, die nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarren lassen. Erfolgte auf erneuten Alkoholzusatz keine Krystallabscheidung mehr, so wurde der Niederschlag durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Hierbei gab das Salz Krystallalkohol ab und verlor beträchtlich an Volumen. Man trocknete sodann den Körper noch einige Zeit bei 120° und erhitzte ihn schließlich zwei Stunden lang im Luftbade auf 250°, wobei ein Molekül Wasser entwich.

3.2476 g Substanz verloren bei 250° — 0.2535 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5SOK + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 7.56	7.80 Proz.

Der nach dem Erhitzen verbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung das Methylthiohypoxanthin durch verdünnte Essigsäure abgeschieden. Das Hypoxanthinderivat ist in Alkohol unlöslich und löst sich in Wasser und verdünnten Säuren auch beim längeren Kochen nur in sehr geringer Menge auf. Aus der heißen wässerigen Lösung krystallisiert es in großen, blätterigen Krystallen, die meist rosettenförmig angeordnet sind. In Alkalien ist es leicht löslich; durch wiederholtes Fällen aus der alkalischen Lösung und Behandeln mit Tierkohle wurde der Körper gereinigt und bildete alsdann farblose, mikroskopische Krystalle.

1. 0.1014 g Substanz gaben 0.1475 g CO_2 und 0,031 g H_2O.
2. 0.1132 „ „ „ 30.5 ccm N (754 mm, 19°).
3. 0.232 „ „ „ 0.293 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_6N_4OS$:	Gefunden:
C 39.56	39.66 Proz.
H 3.29	3.39 „
N 30.77	30.71 „
S 17.58	17.34 „

3-Methylhypoxanthin: $C_6H_6N_4O$.

Zur Entfernung des Schwefels aus dem Methylthiohypoxanthin wurde 1 g Substanz auf einem Uhrglase mit 5 ccm 25proz. Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dabei löste sich die Substanz in der Säure, und es trat eine heftige Entwickelung von Stickstoffdioxyd ein. Solange die lebhafte Gasentwickelung anhielt, mußte die Lösung vom Wasserbade entfernt werden. Aldann wurde noch solange auf dem Wasserbade unter Umrühren erwärmt, bis nur noch vereinzelte Gasblasen in der Flüssigkeit aufstiegen. Die Lösung wurde filtriert, mit Ammoniak übersättigt, nochmals filtriert und auf einem Uhrglase zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, aus 3-Methylhypoxanthin und Ammoniumsalzen bestehend, war schwach gelb gefärbt. Er wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und enthielt dann keinen Schwefel mehr. Das neue Methylhypoxanthin ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein Teil desselben in ca. 210 Teilen Wasser. Von Alkohol wird es auch beim längeren Kochen nur wenig aufgenommen. Zur Reinigung wurde es in kochendem absoluten Alkohol suspendiert und durch vorsichtigen Wasserzusatz in Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung das Methylhypoxanthin in feinen Nadeln ab, die anfänglich schwach gelb gefärbt waren, aber nach zweimaligem Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle vollkommen farblos erschienen. Aus 3 g Methylthiohypoxanthin wurden im Durchschnitt 1.5 g reines Methylhypoxanthin erhalten.

1. 0.244 g Substanz gaben 0.428 g CO_2 und 0.0856 g H_2O.
2. 0.138 „ „ „ 44.1 ccm N (761 mm, 18°).
3. 0.114 „ „ „ 37.0 „ „ (758 „ 19°).

Berechnet für $C_6H_6N_4O$:	Gefunden:
C 48.00	47.82 Proz.
H 4.00	3.89 „
N 37.33	{ 36.97 „
	{ 37.22 „

Mit Alkalien bildet das 3-Methylhypoxanthin gut krystallisierende Salze. Übergießt man es mit der berechneten Menge nicht zu verdünnten Alkalis, so tritt zunächst Lösung ein, nach kurzem Stehen jedoch scheiden sich aus der Lösung die Salze krystallinisch ab, so das Ammoniaksalz in feinen verästelten Nadeln und das Natriumsalz in langen, seidenglänzenden Nadeln.

Auch in verdünnten Mineralsäuren ist das 3-Methylhypoxanthin leicht löslich, jedoch erfolgte selbst nach längerem Stehen aus den Lösungen keine Krystallabscheidung.

Durch Essigsäure wird das 3-Methylhypoxanthin aus alkalischen Lösungen in Form mikroskopischer Krystalle ausgefällt.

Mit Platinchlorid entsteht beim längeren Stehen ein gelber Niederschlag säulenförmiger Krystalle.

Beim Erhitzen auf 280° zersetzt sich das Methylhypoxanthin langsam, ohne zu schmelzen.

Silbernitrat fällt aus der sauren Lösung des Purinkörpers einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der sich aus heißer, verdünnter

Salpetersäure leicht umkrystallisieren läßt und unter dem Mikroskop in oktaedrischen Formen erscheint.

Aus einer ammoniakalischen Lösung des Methylhypoxanthins scheidet Silbernitrat dagegen eine gallertartige Masse ab.

Das Methylhypoxanthin zeigt hiernach einer Silberlösung gegenüber ein ähnliches Verhalten wie das Hypoxanthin selbst, welches bekanntlich mit Silbernitrat in saurer Lösung eine krystallinische, in ammoniakalischer Lösung eine amorphe Fällung gibt.

6. Über einige Derivate des 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidins.[1]

Von F. Winter.

Das 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin ist von W. Traube[2]) als Zwischenprodukt bei der Synthese des Hypoxanthins dargestellt worden. Um die Verbindung zu gewinnen, kondensiert man Schwefelharnstoff mit Cyanessigester, wobei unter Abspaltung von Alkohol und intramolekularer Amidinbildung das 4-Amino-6-oxy-2-thiopyrimidin entsteht:

$$\begin{array}{lcccccl} \mathrm{NH_2} & & \mathrm{COOC_2H_5} & & & & \mathrm{NH{-}CO} \\ | & & | & & & & |\quad\;\; | \\ \mathrm{HS.C} & + & \mathrm{CH_2} & = & \mathrm{C_2H_6O} & + & \mathrm{HS.C}\quad \mathrm{CH} \\ \| & & | & & & & \|\quad\;\; \| \\ \mathrm{NH} & & \mathrm{CN} & & & & \mathrm{N{-}{-}C{-}NH_2} \end{array}$$

Dieses letztere Amin wird durch salpetrige Säure in eine gefärbte Isonitrosoverbindung übergeführt und die letztere liefert beim Behandeln mit Schwefelammonium das 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin

$$\begin{array}{l} \mathrm{NH{-}CO} \\ |\quad\;\; | \\ \mathrm{HS.C}\quad \mathrm{C.NH_2} \\ \|\quad\;\; \| \\ \mathrm{N{-}{-}C.NH_2} \end{array}$$

Ich habe dieses Diamin, welches von W. Traube früher nur kurz beschrieben worden ist, durch Darstellung einer Anzahl von Derivaten, sowie durch Überführung in ein neues Purinderivat etwas näher charakterisiert.

Acetylderivat des 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidins.

$$\begin{array}{l} \quad\;\;\mathrm{N = COH} \\ \quad\;\;|\qquad | \\ \mathrm{HS - C}\quad \mathrm{C - N}\begin{smallmatrix}\mathrm{-H} \\ \mathrm{-COCH_3}\end{smallmatrix} \\ \quad\;\;\|\qquad \| \\ \quad\;\;\mathrm{N - C - NH_2} \end{array}$$

3½ g des Sulfats der Diaminobase wurden mit 1.4 g Natriumacetat und 70 g Eisessig ca. 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. An-

[1]) Vgl. Inaugural-Dissertion von F. Winter, Berlin 1905.

[2]) Liebigs Annalen 331, S. 64; Arbeiten aus dem pharm. Institut der Universität Berlin I, S. 40.

fangs trat Lösung ein; nach längerem Kochen schied sich ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach mehrfachem Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle in schön ausgebildeten farblosen Nadeln anschoß. Die Ausbeute betrug 2 g des reinen Körpers. Die Krystalle verloren beim Erhitzen auf 140° ein Molekül Wasser.

Analysen:

I. 0.154 g S. lufttrocken gaben 0.186 g CO_2 und 0.0651 g H_2O.
II. 0.191 g S. lufttrocken gaben 43.5 ccm N (756 mm, 22.5°).
III. 0.2424 g S. bei 140° getr. verloren 0.0204 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8N_4O_2S + H_2O$:		Gefunden:
33.02 Proz.	C	33.92 Proz.
4.59 „	H	4.70 „
25.68 „	N	25.59 „
8.25 „	H_2O	8.41 „

Benzoylderivat des 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidins.

```
      N=COH
      |   |      H
HS—C   C—N<
      ||  ||     COC6H5
      N—C—NH2
```

5 g Diaminsulfat wurden in 2 Molekülen Normalnatronlauge gelöst und 1.7 g Benzoylchlorid zugefügt.

Beim Schütteln verschwindet allmählich der Geruch nach Benzoylchlorid und das Benzoylderivat fällt in gelben Krystallen aus. Der Körper ist in Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer löslich. Leicht löslich ist er in Alkalien; durch mehrfaches Fällen mit verdünnter Essigsäure aus seiner ammoniakalischen Lösung wurde er gereinigt. Die Ausbeute an Rohmaterial betrug etwa 6 g. In reinem Zustande bildet der Körper farblose Nadeln, die beim Erhitzen auf ca. 140° 2 Moleküle Wasser verlieren.

Analysen:

I. 0,123 g S. lufttrocken gaben 0.199 g CO_2 und 0.052 g H_2O.
II. 0.1146 g S. lufttrocken gaben 19.4 ccm N (758 mm, 23°).
III. 0.281 g S. verloren bei 140° 0.0344 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_4O_2S + 2H_2O$:		Gefunden:
44.29 Proz.	C	44.12 Proz.
4.69 „	H	4.71 „
18.79 „	N	19.02 „
12.08 „	H_2O	12.24 „

Urethan aus 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin.

```
      N=COH
      |   |      H
HS—C   C—N<
      ||  ||     COOC2H5
      N—C—NH2
```

$2^1/_2$ g Sulfat der Base wurden in der berechneten Menge Normalnatronlauge gelöst, zu der Lösung 1 g Chlorkohlensäureäthylester gegeben und unter fortwährendem Umschütteln dem Gemisch weitere zwei Moleküle Normalnatronlauge zugefügt. Wenn nach längerem Stehen die Tropfen des Chlorkohlensäureesters auf dem Boden des Gefäßes verschwunden waren, so schieden sich beim Ansäuern der Lösung reichliche Mengen eines gelbroten Niederschlages aus. Der Körper wurde mehrfach durch Essigsäure aus seiner ammoniakalischen Lösung gefällt und bildete im reinen Zustande ein fast farbloses krystallinisches Pulver.

Analysen:

I. 0.193 g S. gaben 0.2572 g CO_2 und 0.0768 g H_2O.
II. 0.1134 g S. gaben 24.2 ccm N (758 mm, 22°).

Berechnet für $C_7H_{10}N_4O_2S$:	Gefunden:
36.52 Proz.	C 36.34 Proz.
4.34 „	H 4.42 „
24.34 „	N 24.11 „

Harnstoffderivat aus dem 4.5-Diamino-6-oxy-2-thiopyrimidin.

```
     N = COH
     |    |
HS—C    C—NH CONH₂
     ||   ||
     N — C—NH₂
```

4 g des Diaminsulfats wurden in ca. 250 ccm Wasser suspendiert und dazu 2 g ($2^1/_2$ Mol.) Kaliumcyanat gegeben. Das Gemisch wurde 10 Minuten lang gekocht. Dabei löste sich die Base unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit mit rotbrauner Farbe auf. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung filtriert und angesäuert. Es schieden sich reichliche Mengen eines krystallinischen Niederschlages aus, der in heißem Wasser löslich ist. Der Körper wurde mehrere Male längere Zeit in Wasser unter Zusatz von Tierkohle gekocht und fiel zuletzt undeutlich krystallisiert und fast farblos aus seiner wässerigen Lösung aus, die Ausbeute an reinem Material betrug 3 g. Beim Erhitzen auf 150° verloren die Krystalle ein Molekül Wasser.

Analysen:

I. 0.1295 g S. lufttrocken gaben 0.1316 g CO_2 und 0.0486 g H_2O.
II. 0.1036 g S. lufttrocken gaben 29.1 ccm N (749 mm, 17°).
III. 0.1534 g S. lufttrocken gaben 0.16 g $BaSO_4$.
IV. 0.2268 g S. bei 150° getr. verloren 0.019 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_7N_5O_2S + H_2O$:	Gefunden:
27.39 Proz.	C 27.72 Proz.
4.11 „	H 4.18 „
31.96 „	N 32.13 „
14.61 „	S 14.32 „
8.22 „	H_2O 8.37 „

Überführung des Harnstoffderivates in das 6.8-Dioxy-2-thiopurin.

```
      N=COH
      |   |
  HS—C   C—N—H
     ‖   ‖   >COH
      N—C—N
```

Das eben beschriebene Harnstoffderivat wurde im Luftbade langsam auf 250° erhitzt, und zwar ca. 3 Stunden lang. Bei 230° begann Ammoniak zu entweichen. Aus dem Gewichtsverlust wurde festgestellt, daß der Körper ein Molekül Ammoniak abgegeben hatte.

0.5224 g S. verloren bei 250° 0.0437 g NH_3.

Berechnet für $C_5H_4N_4O_2S + NH_3$:	Gefunden:
8.45 Proz.	NH_3 8.36 Proz.

Die vorher farblose Masse hatte sich beim Erhitzen stark gebräunt und ließ sich weder aus Wasser noch aus verdünnten Säuren umkristallisieren.

Zur Reinigung wurde der Körper mehrfach in Natronlauge gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Essigsäure angesäuert. Nach dem Filtrieren fiel zunächst eine geringe Menge eines flockigen Niederschlags, der rasch abfiltriert wurde. Beim raschen Abkühlen der Lösung schied sich schließlich der Körper in farblosen amorphen Massen ab. Aus 4 g Harnstoff wurden 1.5 g des reinen Purinkörpers erhalten.

Analysen:

I. 0.1083 g S. gaben 0.1306 g CO_2 und 0.0235 g H_2O.
II. 0.1144 g S. gaben 29.9 ccm N (758 mm, 15°).

Berechnet für $C_5H_4N_4O_2S$:	Gefunden:	
32.60 Proz.	C	32.88 Proz.
2.17 „	H	2.40 „
30.43 „	N	30.52 „

Versuche, dem Thiopurin durch Behandeln mit 25prozentiger Salpetersäure den Schwefel zu entziehen, führten nicht zum Ziele, wohl aber gelang es durch mehrmaliges Eindampfen des Körpers mit 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung, ein schwefelfreies Produkt zu erhalten.

Es wurden 0.9 g des Thiopurins 3mal mit je 10 ccm 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Ein farbloser Rückstand hinterblieb, der in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich war. Er wurde daher durch Umfällen gereinigt. Die Prüfung ergab, daß der Körper vollkommen schwefelfrei war, nach den Analysen jedoch eine andere als die erwartete Zusammensetzung besaß. Eine genaue Kontrolle der Analysen, ebenso wie eine Wasserbestimmung habe ich angesichts der schlechten Ausbeuten aus Mangel an Material nicht vornehmen können.

Analysen:

I. 0.1588 g S. gaben lufttrocken 0.186 g CO_2 und 0·047 g H_2O.
II. 0.1069 g S. gaben lufttrocken 29.4 ccm N (750 mm, 20.5%).
III. 0.126 g S. gaben lufttrocken 35 ccm N (748 mm, 21°).

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$:
C	31.94 Proz.	32.25 Proz.
H	3.29 „	3.22 „
N	30.96 „ 31.11 „	30.10 „

Diesen Analysen zufolge scheint der schwefelfreie Körper ein neues Isomeres der Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, zu sein, welches ein Molekül Krystallwasser enthält. Bei der Entschweflung des obigen Thiopurins mit Hilfe von Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach der Schwefel nicht, wie sonst in zahlreichen Fällen, durch Wasserstoff, sondern durch Sauerstoff ersetzt worden.

III.

Chemisch-pharmakognostische Arbeiten.



7. Die Verwendung der Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung von Alkaloiden.[1]

Von H. Thoms.

Wir verdanken Dragendorff die Einführung der Kaliumwismutjodidlösung als empfindliches Reagens auf organische Basen. Zur Abscheidung und Gewinnung von Alkaloiden hielt aber Dragendorff das Reagens nicht für geeignet, da die Niederschläge wenig beständig sein sollen.

Vor einiger Zeit habe ich nun eine Arbeit publiziert [2], in welcher ich über die Verwendung der Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung der narkotischen Basen im Belladonnaextrakt berichtete. Bekanntlich fallen die Werte, wenn man nach Vorschrift des Arzneibuches für das Deutsche Reich, Ausgabe IV, eine Alkaloidbestimmung im Belladonnaextrakt ausführt, zu hoch aus. E. Merck hat auf die Fehlerquellen der Arzneibuchmethode in zutreffender Weise aufmerksam gemacht.

Die Fehler bestehen darin, daß

1. die eventuelle Alkalität der Titrationsflaschen unberücksichtigt bleibt,
2. Ammoniak und flüssige Basen teilweise mittitriert werden,
3. die Verwendung eines Chloroformäthergemisches als Ausschüttelflüssigkeit Nachteile besitzt.

Merck[3] hat deshalb ein neues Verfahren zur Alkaloidbestimmung des Belladonnaextraktes ausgearbeitet.

Mit den nach dem Merckschen Verfahren erhaltenen Resultaten habe ich die Ergebnisse der Alkaloidbestimmung nach der von mir angewandten Kaliumwismutjodidmethode verglichen und eine recht befriedigende Übereinstimmung feststellen können. Ich verfuhr zur Alkaloidbestimmung im Belladonnaextrakt wie folgt:

2 g Extrakt werden in 50 g Wasser gelöst, mit 10 ccm 10prozentiger Schwefelsäure versetzt und unter Umrühren mit 5 ccm Kaliumwismutjodidlösung[4] vermischt. Den Niederschlag bringt man auf ein trockenes Filter, wäscht ihn mit zweimal 5 ccm 10prozentiger Schwefelsäure nach und bringt ihn nach dem Abtropfenlassen sodann samt Filter in einen weithalsigen, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehenen zylindrischen Schüttelzylinder. Man gibt 0·3 g schwefligsaures Natrium und 30 ccm 15prozentige Natronlauge hinzu und schüttelt um, versetzt rasch mit 15 g Kochsalz

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. Pharm. Ges. XV. Heft 3 (1905).
[2]) Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut d. Universität Berlin. Bd. I, S. 131.
[3]) Bericht über das Jahr 1900 (herausgegeben im Januar 1901), S. 11.
[4]) Nach der Vorschrift von Kraut zu bereiten, l. c.

und 100 ccm Äther und läßt unter häufigem Schütteln drei Stunden lang stehen. Der Äther, welcher nunmehr die Alkaloide enthält, setzt sich gut ab, so daß bequem 50 ccm der ätherischen Lösung (entsprechend 1 g Extrakt) mit einer Pipette herausgenommen werden können.

Diese 50 ccm Ätherlösung werden in üblicher Weise in einer Schüttelflasche mit $\frac{n}{100}$ Salzsäure unter Benutzung von Jodeosin als Indiktor titriert, und die gefundene Anzahl Kubikzentimeter wird mit dem Faktor 0·289 multipliziert. Man erhält somit den Gehalt an Hyoscyamin, Atropin, Skopolamin und flüchtigen Alkaloiden in 100 g Extrakt.

Will man letztere nicht mitbestimmen, so muß man die 50 ccm ätherische Alkaloidlösung auf dem Wasserbade verdampfen und so lange auf dem Wasserbade erwärmen, bis der außerordentlich starke narkotische Geruch verschwunden ist. Dies tritt nach wenigen Minuten ein. Alsdann wird der Abdampfrückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Äther verdünnt. Die Schüttelflasche, in welcher die Titration vorgenommen wird, muß vorher sorgfältig auf Alkalität untersucht und letztere eventuell beseitigt werden.

Um zu beweisen, daß diese Methode mit hinreichender Genauigkeit arbeitet, führte ich einige Beispiele an, aus welchen hervorging, daß, wenn schwefelsaure Lösungen von Atropin, Hyoscyamin und Skopolamin von genau bekanntem Gehalt nach der vorstehend beschriebenen Kaliumwismutjodidmethode auf Alkaloidgehalt untersucht wurden, an Atropin 97.14 Proz., an Hyoscyamin 98·8 Proz., an Skopolamin 97 Proz. wiedergefunden wurden.

Über die Anwendbarkeit der Kaliumwismutjodidlösung zur Alkaloidbestimmung des Belladonnaextraktes äußerte ich mich wörtlich wie folgt:

„So sehr ich von der Brauchbarkeit dieser Kaliumwismutjodidmethode überzeugt bin, so muß ich doch darauf aufmerksam machen, daß sie nur dann verläßliche Werte gibt, wenn unter genauester Berücksichtigung der Vorschrift bei der Ausführung verfahren wird. Als Pharmakopöemethode wird sie vielleicht zu diffizil sein."

Einige Zeit nach dieser Publikation ergab sich für unser Pharmazeutisches Institut die Notwendigkeit, in einem gerichtlichen Fall eine genaue Atropinbestimmung auszuführen. Ich gedachte, die Kaliumwismutjodidmethode hierfür in Anwendung zu ziehen, ließ aber vorher noch einmal gegen Atropinlösungen von bekanntem Gehalt die Brauchbarkeit der Methode von einem meiner Assistenten prüfen. Hierbei zeigte sich nun, daß die Resultate nicht übereinstimmend ausfielen, ja daß in einigen Fällen nur gegen 90 Proz. des tatsächlich vorhandenen Atropins wiedergefunden wurden. Diese wenig ermutigenden Resultate haben mich veranlaßt, nach den Gründen zu suchen, wie sich die Differenzen erklären ließen.

Ich habe daher zunächst festzustellen gesucht, ob bei der Wiederzerlegung der Kaliumwismutjodidfällung durch Natronlauge Atropin in unzersetzter Form in den Äther übergeht.

Wenngleich bereits Jahns experimentell bewiesen hatte, daß bei der Zerlegung der mit Kaliumwismutjodidlösung bewirkten Fällungen des Cholins und der Betaïne mittels Baryumkarbonat oder Silberkarbonat das Cholin und die Betaïne in unzersetzter Form wiedergewonnen werden können, so war ein solcher Beweis beim Atropin und bei anderen Alkaloiden noch nicht erbracht.

Gemeinsam mit Herrn Reyonen aus Helsingfors habe ich nun feststellen können, daß Atropin bzw. Hyoscyamin und Strychnin sich

aus der mit Kaliumwismutjodid bewirkten Fällung mit Hilfe von Natronlauge bzw. Natriumkarbonat wiedergewinnen lassen und in unzersetzter Form beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergehen.

Zu den Versuchen gelangte ein von einer früheren Selbstdarstellung herrührendes Atropin, dessen richtige chemische Zusammensetzung durch die Elementaranalyse kontrolliert wurde:

0.2694 g Substanz lieferten 0.6974 g CO_2 und 0.1900 g H_2O.
0.1938 g „ „ 8.3 ccm N bei 18° und 741 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3$:		Gefunden: I.	II.
C	70.52 Proz.	70.60 Proz.	—
H	8.03 „	7.91 „	—
N	4.85 „	—	4.82 Proz.

Das Atropin zeigte eine schwache Linksdrehung, enthielt demnach in kleiner Menge l-Hyoscyamin. Da Atropin und Hyoscyamin isomere Körper sind, hat ein solches Gemisch natürlich keinen Einfluß auf den Ausfall der Elementaranalyse, und ebensowenig kann es die vorgesehenen Versuche beeinflussen. Dieses Atropin wurde mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, letztere mit Kaliumwismutjodid gefällt, der Niederschlag durch Schütteln mit Natriumkarbonat plus Natriumhydroxyd in der Kälte zerlegt und das frei gemachte Alkaloid mit Äther ausgeschüttelt.

Der beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende basische Rückstand wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt, dieses aus Alkohol mit Äther kristallisiert abgeschieden und aus dem schwefelsauren Salze die Base wieder in Freiheit gesetzt. Hierbei wurde Atropin vom Schmelzpunkt 115.5° erhalten. Das daraus dargestellte Goldchloriddoppelsalz schmolz bei 138°.

0.3153 g Substanz lieferten 0.0982 g Au.

Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au = 31.33 Proz.	31.14 Proz.

Hieraus geht hervor, daß beim Fällen einer Atropinlösung mit Kaliumwismutjodid und Zerlegen der Fällung auf die vorstehend angegebene Weise eine Base zurückgewonnen wird, welche die Eigenschaften des Atropins zeigt. Es wird das Atropin durch die Fällung mit Kaliumwismutjodid und Wiederzersetzen des Niederschlags mit Alkali in bemerkenswerter Weise also nicht verändert.

Analoge Resultate ließen sich beim Strychnin erzielen.

Reines Strychnin wurde in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumwismutjodidlösung gefällt, die Fällung, wie oben beschrieben, mit Alkali zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand wurde nach dem Umkrystallisieren der Elementaranalyse unterworfen. Diese sowie Schmelzpunkt des Körpers erwiesen ihn als identisch mit Strychnin.

0.1670 g Substanz lieferten 0.4620 g CO_2 und 0.0964 g H_2O
0.1100 „ „ „ 7.9 ccm N bei 18° und 764 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2$:		Gefunden: I.	II.
C	75.38 Proz.	75.45 Proz.	—
H	6.65 „	6.47 „	—
N	8.40 „		8.34 Proz.

Nachdem somit festgestellt war, daß sowohl das Atropin wie auch das Strychnin aus den mit Kaliumwismutjodid bewirkten Fällungen sich wieder in unzersetzter Form abscheiden lassen, wurde nach den Gründen gesucht, weshalb bei der Wiederzerlegung des Atropinniederschlages das darin enthaltene Atropin zuweilen nur in geringerem Prozentsatz in den Äther übergeht. Es stellte sich heraus, daß der wismuthaltige Jodidniederschlag nur nach kräftigerem Schütteln durch die Lauge zerlegbar ist, andernfalls bleiben alkaloidhaltige Teilchen von der Wismutverbindung umschlossen und verhindern einen Übergang des Alkaloids in den Äther.

Gut übereinstimmende Werte wurden indes von drei verschiedenen Versuchern erhalten, wenn nach folgender Vorschrift gearbeitet wurde, die gegenüber der anfangs publizierten einige Modifikationen aufweist.

Zur Prüfung gelangte eine 1prozentige Atropinlösung, die durch Auflösung von 1 g des oben durch Analyse als richtig zusammengesetzt erkannten Atropins mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 ccm bereitet war.

100 ccm dieser Lösung wurden in einem Becherglas mit 10 ccm Kaliumwismutjodidlösung unter Umrühren gefällt, der Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser gebracht und mit 10 ccm 5prozentiger Schwefelsäure ausgewaschen. Niederschlag samt Filter wurden noch feucht in einen 200 ccm fassenden, mit gut eingeriebenem Glasstopfen verschließbaren Schüttelzylinder mit weiter Halsöffnung gegeben und mit einer Anreibung von 10 g krystallisiertem Natriumkarbonat und 10 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt. Nach 10 bis 15 Minuten langem kräftigen Durchschütteln (die gelbe bis gelbrote Farbe des Niederschlages ist dann in Weiß übergegangen) gibt man aus einer 25 ccm-Pipette zweimal je 25 ccm Äther hinzu, schließt den Glasstopfen des Schüttelzylinders recht fest und schüttelt in kurzen Schlägen in senkrechter Richtung 20 Minuten lang kräftig durch. Die ätherische Alkaloidlösung trennt sich schnell von der alkalischen Flüssigkeit. Man zieht von ersterer mit der vorher verwendeten Pipette 25 ccm vorsichtig heraus (entsprechend der Hälfte des ursprünglich verwendeten Alkaloids, also 0.05 g) und gibt die ätherische Lösung in eine mit Glasstöpsel versehene enghalsige Flasche von etwa 200 ccm Inhalt. Diese war vorher mit 50 ccm Wasser, 10 ccm Äther sowie 3 Tropfen Jodeosinlösung beschickt; durch Hinzufügung einiger Tropfen $\frac{n}{100}$ Salzsäure war die durch die Alkalität des Glases bedingte Rotfärbung der Flüssigkeit beseitigt.

Nach dem Hinzufügen der 25 ccm ätherischen Lösung wird die dadurch abermals entstandene Rotfärbung durch allmähliches Hinzutropfenlassen von $\frac{n}{100}$ Salzsäure aus einer Bürette hinweggenommen.

Theoretisch sind hierzu erforderlich 17.3 ccm $\frac{n}{100}$ HCl, denn ein jeder Kubikzentimeter der letzteren zeigt 0.0028927 g Atropin an, 17.3 ccm also 0.0028927 . 17.3 = rund 0.05 g Atropin. Tatsächlich verbraucht wurden zur Neutralisation der Alkaloidlösung an $\frac{n}{100}$ HCl nach Versuch:

I. 16.8 ccm, das sind 0.0028927 . 16.8 = 0.04859736 g oder rund **97.2** Proz. an Atropin wiedergefunden. (Walter.)
II. 16.7 ccm, das sind 0.0028927 . 16.7 = 0.04830809 g oder rund **96.6** Proz. an Atropin wiedergefunden. (Reyonen.)
III. 16.9 ccm, das sind 0.0028927 . 16.9 = 0.04888663 g oder rund **97.77** Proz. an Atropin wiedergefunden. (Thoms.)

Durch den Ausfall dieser Versuche ist bewiesen, daß die Kaliumwismutjodidmethode der Atropinbestimmung, entsprechend den Angaben meiner ersten Publikation, mit ausreichender Genauigkeit arbeitet. Die Methode wird in den Fällen brauchbar sein, wenn eine Trennung atropinhaltiger Flüssigkeiten von Ammonsalzen bzw. Ammoniak sich als nötig erweist. Ammonsalze geben mit Kaliumwismutjodid keine Fällung. Für Pharmakopöezwecke wird allerdings die Methode, weil zu diffizil, nicht in Frage kommen können. Schon gelegentlich meiner ersten Publikation über diesen Gegenstand habe ich darauf hingewiesen.

---

8. Zur Gerbstoffforschung.[1])

Von H. Thoms.

Erste Mitteilung.

Es sind jetzt bald 15 Jahre vergangen, als in einer der Sitzungen der Pharmazeutischen Gesellschaft Theodor Waage[2]) die Frage aufwarf und zur Diskussion stellte: Was sind Gerbstoffe? Mit Recht bezeichnete Waage es als ein Unding, von einem Gerbstoff zu sprechen. In der Botanik habe man sich deshalb auch fast durchweg des Plurals dieses Begriffes bedient. Für noch zweckmäßiger hält Waage die Bezeichnung „gerbstoffartige Körper“, denn es seien darunter Stoffe zu verstehen, welche mit dem Gerbstoffe par excellence, als welchen man den der Eichenrinde zu bezeichnen pflegt, eine Reihe von Ähnlichkeiten chemischer wie physikalischer Art zeigen. Da es sich hier um Stoffe verschiedenster Konstitution handelt, so gebe es auch kein einziges Reagens, welches als typisches für die Summe jener Körper zu betrachten wäre.

Die seit jener Zeit bekannt gewordenen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Gerbstoffe haben diesen Ausspruch Waages bisher nicht zu erschüttern vermocht. Das darf auch nicht wundernehmen; ist doch eine scharfe Abgrenzung, was man unter „Gerbstoffen“ oder „gerbstoffartigen Körpern“ verstehen soll, noch immer nicht erfolgt, trotzdem seit über hundert Jahren Chemiker sich mit diesem Gegenstande beschäftigen. Es ist sehr lehrreich, die Entwickelung der Gerbstoffchemie historisch zu verfolgen. Wer sich hierüber eingehender unterrichten will, dem sei das Studium der betreffenden Kapitel des neuerdings erschienenen Buches Czapeks[3]), „Biochemie der Pflanzen“ empfohlen. Im folgenden daraus einige Angaben.

[1]) Vortrag, gehalten in d. d. Pharm. Ges. Vgl. Ber. d. d. Pharm. Ges. 1905, XV, 303.
[2]) Ber. d. d. Pharm. Ges. 1891, I. 92.
[3]) Biochemie der Pflanzen von Friedrich Czapek in Prag. Verlag von G. Fischer in Jena 1905. II. Bd., pag. 509, § 7: „Die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsäurederivate.“

Von den älteren Chemikern hat sich besonders gründlich Berzelius[1]) mit den Gerbstoffen befaßt. Braconnot[2]) gewann im Jahre 1831 aus der Gallussäure Pyrogallol. Sehr sorgfältig studierten später Liebig[3]) und Stenhouse[4]) die Chemie der Gerbstoffe.

Den rotbraun und dunkelbraun gefärbten Produkten, welche schon beim Abdampfen der wässerigen Lösungen, besonders nach Zusatz von etwas Säure aus den Gerbstoffen entstehen, gaben Stähelin und Hofstetter[5]) den Namen Phlobaphene. Hesse[6]), Hlasiwetz[7]), Grabowski[8]) zeigten, daß die natürlichen Phlobaphene den künstlich aus Gerbstoffen erhaltenen Produkten sehr ähnlich sind.

Für das Phlobaphen der Eichenrinde bewies Böttinger[9]) die Übereinstimmung mit dem künstlichen Eichenrot. Strecker[10]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß eine Reihe von Gerbstoffen beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet, und in der Folge hat man viele Gerbstoffe als Glykoside angesehen. Im Jahre 1793 entdeckte Deyeux die Gallusgerbsäure oder das Tannin, und Scheele gewann daraus durch Gärung die Gallussäure. Gallusgerbsäure ist angeblich in verschiedenen Organen einer großen Zahl von Pflanzen gefunden worden. Eingehender untersucht wurden in der Neuzeit außer dem Tannin die Ellagsäure[11]), die Gerbstoffe der Algarobilla und der Myrobalanen von G. Zölffel[12]), der Dividivi von Günther[13]) und Löwe[14]), die Eichenrinden-[15]) und die Eichenholzgerbsäure[16]), das Katechin, der krystallisierbare Hauptbestandteil des „Acacia-Katechu", aus dem Kernholz von Acacia Catechu,

[1]) Jahresb. Bd. VII, S. 248 (1828); Pogg. Annal. Bd. X, S. 257 (1827).
[2]) Annal. chim. phys. (2) Tome XLVI, S. 206 (1831).
[3]) Annal. chim. phys. (2) Tome LVII, S. 417 (1834).
[4]) Berzelius' Jahresber. Bd. XXIV, S. 361 (1845).
[5]) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. LI, S. 63 (1844).
[6]) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CIX, S. 341 (1859).
[7]) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CXLIII, S. 270 (1867).
[8]) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CXLV, S. 1 (1868).
[9]) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. CCII, S. 269 (1880), Bd. CCLVII, S. 248 (1890); Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 17, S. 1123 (1844).
[10]) Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XC, S. 328 (1854).
[11]) Braconnot, Ann. chim. phys. (2) Tome IX, S. 181 (1818); Vauquelin, Ann. chim. phys. (2) Tome XXXVII, S. 173 (1828); Strohmer, Monatsh. f. Chem. Bd. II, S. 539 (1881); Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 36, 212 (1903); Barth und Goldschmiedt, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 846 (1878) — 12, 1237 (1879); Wiener Akad. Sitzungsber. Bd. 79 (II), S. 491 (1879); Goldschmiedt und Jahsda, Chem. Zentralbl. 1892, Bd. I, S. 777; Cobenzl, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 82 (II), S. 506 (1880); Goldschmiedt, Monatsh. f. Chemie 1905, S. 1139.
[12]) Arch. Pharm. Bd. 229, S. 123 (1891).
[13]) Inaugural-Dissert. Dorpat 1871.
[14]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 14, S. 35 (1875).
[15]) S. u. a. die Arbeiten von Etti, Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. 81 (II), S. 495 (1880), Monatsh. f. Chemie Bd. I, S. 262 (1881), Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 17, 1820 (1884), Monatsh. f. Chemie Bd. X, S. 647 (1889); Böttinger, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 14, 1598 (1881), Bd. 16, 2710 (1883); Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 20, S. 208 (1881).
[16]) Böttinger, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 20, 761 (1887); Etti, Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. 98 (IIb), S. 636 (1890).

sowie das Gambir von Ourouparia Gambir[1]), die Kinogerbsäure[2]), die Chebulinsäure[3]) aus den Myrobalanen und andere.

Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß die sogenannten Gerbstoffe meist hochmolekulare Verbindungen darstellen, welche zu Phenolen und Phenolkarbonsäuren in Beziehung stehen. Eine Anzahl Gerbstoffe ist glykosidischer Natur. Viele besitzen die Eigenschaft, tierische Haut in Leder umzuwandeln, sie „gerben" die Haut. Viele haben zusammenziehenden Geschmack, äußern eine adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, geben mit Eisensalzen blauschwarze oder grüne Färbungen und werden durch Eiweiß, Leim, Alkaloide, Kaliumdichromat, Bleiessig usw. gefällt. Die Oxydationsprodukte sind meist rot und braun gefärbt.

Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften der „Gerbstoffe" und ihres Verhaltens sind für sie die folgendeu Definitionen in die Lehrbücher übergegangen:

Nach Husemann-Hilger[4]) führt den Namen Gerbsäuren (Gerbstoffe) eine Reihe im Pflanzenreich weitverbreiteter Stoffe, kohlenstoff- und sauerstoffreicher als die Kohlenhydrate. „Sie sind ausgezeichnet durch einen charakteristischen, zusammenziehenden Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Fähigkeit, mit Eisensalzen entweder grüne oder schwarze Färbungen zu geben, überhaupt mit den schweren Metallen unlösliche Verbindungen einzugehen, endlich auch mit den Proteïnstoffen der tierischen Haut sich zu einer (der Fäulnis wiederstehenden) Substanz zu vereinigen (Leder). Die Gerbsäuren haben schwach sauren Charakter und sind wohl ihrer Konstitution nach meistens als ätherartige Verbindungen der Gallussäure mit Zucker oder Phloroglucin zu betrachten."

E. Schmidt[5]) sagt: „Unter Gerbstoffen, Gerbsäuren oder Tannoiden versteht man eine Anzahl wenig charakterisierter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich, vielleicht als Nebenprodukte des Stoffwechsels: als „Schutzstoffe" der Pflanze, sehr

---

[1]) Runge, Schweiggers Journ. Bd. 61, 378 (1831); Svanberg, Pogg. Ann. Bd. 39, 161 (1861); Wackenroder, Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XXXVII, S. 306 (1841); Zwenger, Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XXXVII, S. 320 (1841); Delffs, Berzelius' Jahresber. Bd. 27, 284 (1848); Neubauer, Liebigs Annal. Chem. Pharm. Bd. XCVI, S. 337 (1855); Gautier, Compt. rend. Tome 85, 342 (1877), Tome 86. 668 (1878); Kostanecki und Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1867 — 35. 2410 (1902); Karnowski und Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2408 (1902); Clauser, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 101 (1903); Perkin und Joshitake, Proceed. chem. soc. Vol. 18, 309; Journ. chem. soc. Vol. 81, 1160 (1902); Perkin, Proceed. chem. soc. Vol. 20, S. 171 (1904); Etti, Sitzungsber. Wiener Akad. Bd. 84 (II), S. 553 (1881); Dieterich, Ber. d. d. pharm. Ges. Bd. VII, S. 153 (1897).

[2]) Bergholz, Inaug.-Dissert. Dorpat. 1884; White, Chem. Centralbl. 1903, Bd. I, S. 1413 — 1904, Bd. I, S. 33; Etti, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1879 (1878); Smith und Maiden, Chem. Centralbl. 1897, Bd. I, S. 170, 611.

[3]) Fridolin, Inaug.-Dissert. Dorpat. 1884; Sitzungsber. d. Dorpater Naturforsch.-Ges. 1884, S. 131; Chem. Centralbl. 1885, S. 62; Adolphi, Chem. Centralbl. 1893, Bd. I, S. 34.

[4]) Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht von Husemann und Hilger. Verlag von Julius Springer in Berlin 1882. II. Auflage, I. Band, S. 16.

[5]) Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig. IV. Auflage 1901, II. Band, S. 1305.

verbreitet vorkommender, meist amorpher Körper, welche sich durch verschiedene gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringierenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der tierischen Haut unlösliche, der Fäulnis widerstehende Verbindungen ein — Leder."

Heumann charakterisiert in dem Ladenburgschen Handwörterbuch der Chemie[1]) Gerbsäuren oder Gerbstoffe als „eigentümlich zusammenziehend schmeckende Substanzen, welche in vielen Pflanzen vorkommen und sich durch die Eigenschaft, Leimlösung zu fällen und tierische Haut zu gerben, d. h. in Leder zu verwandeln, auszeichnen".

Diese Definitionen, welche sich in ähnlicher Form auch in anderen Lehrbüchern finden, sind nicht für alle „Gerbstoffe", wenn wir einmal an dieser Bezeichnung noch festhalten wollen, zutreffend. So hat schon Reinitzer[2]) im Jahre 1889 darauf hingewiesen, daß die Eigenschaften der Gerbstoffe, bedingt durch ihre verschiedene chemische Konstitution, außerordentlich voneinander abweichen. Reinitzer führt wörtlich aus:

„Der Kern sowohl wie die Seitenketten im Gerbstoffmolekül können die mannigfaltigsten Verschiedenheiten zeigen, ja man könnte die nächsten Verwandten dieser Körper mit ihnen gar nicht vereinigen, denn die Eisenchloridreaktion verschwindet sofort, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkohol- oder Säureradikal ersetzt wird und so Ester dieser Körper entstehen. Es hat also die Gruppe der Gerbstoffe nur dann einen Sinn und eine Berechtigung, wenn sie rein praktisch aufgefaßt wird, und es ist ungemein wahrscheinlich, daß, sobald die Konstitution der Gerbstoffe einmal genau erforscht sein wird, sie an den verschiedensten Stellen des Systems der organischen Chemie werden eingereiht werden müssen."

Daß insbesondere der Eisenchloridreaktion kein entscheidender Wert beizumessen ist, ob es sich um einen „Gerbstoff" handelt oder nicht, ist durch die interessanten Arbeiten C. Hartwichs und M. Winckels[3]) neuerdings festgestellt worden. Genannte Autoren haben eigenartige Zellen im Kalmusrhizom aufgefunden, von welchen nachgewiesen werden konnte, daß sie einen gerbstoffartigen Inhalt besitzen, welcher in der frischen Pflanze zwar auf Vanillin-Salzsäure reagierte, nicht aber auf Eisenchlorid. Eine Dunkelfärbung mit Eisenchlorid tritt erst bei längerem Liegen der Droge an der Luft oder beim Trocknen ein. Nur im Herbst reagiert die frische Pflanze auf Eisenchlorid.

Und ähnliche Beobachtungen konnte neuerdings Winckel[4]) gelegentlich seiner Untersuchung des Gerbstoffes im Fruchtfleisch des Obstes machen. Während Querschnitte von Äpfeln, Birnen, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen usw. mit Eisenchlorid zunächst nicht dunkler gefärbt werden, tritt eine Dunkelfärbung bei längerem Liegen an der Luft oder

---

[1]) Handwörterbuch der Chemie, herausgegeben von Prof. Dr. Ladenburg. Verlag von E. Trewendt in Breslau 1887. IV. Band. S. 343.

[2]) Ber. d. d. Botan. Ges. Bd. 7. S. 187 (1889).

[3]) Max Winckels Inaugural-Dissertation: „Über das angebliche Vorkommen freien Phloroglucins in den Pflanzen." Bern 1904.

[4]) Vortrag gelegentlich der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran vom 24. bis 29. September 1905. 13. Abteilung: Pharmazie und Pharmakognosie. Pharm. Ztg. 1905. S. 827.

beim Erwärmen ein. Winckel fand, daß hingegen mit Vanillin-Salzsäure die Querschnitte der genannten Obstsorten sich sofort leuchtend rot färbten. Er hat aus Stachelbeeren den Gerbstoff dargestellt und ihn als einen eigenartigen erkannt, der sich in chemischer Hinsicht ganz anders verhält als die Pflanzenstoffe, die man bis jetzt als „Gerbstoffe" zusammenzufassen pflegt.

Winckel[1]) legt in einer früheren Arbeit besonders der Vanillin-Salzsäurereaktion Bedeutung bei für die Charakterisierung eines Gerbstoffes aus der Klasse der Phloroglykotannoide nach Kunz-Krause. Das Ausbleiben der Vanillin-Salzsäure-Reaktion in gewissen tannoidhaltigen Pflanzen zeige, daß die Reaktion nicht als ein allgemeines Gerbstoffreagens zu betrachten sei. Während käufliches Tannin die Reaktion gebe, bleibe sie bei der synthetisch dargestellten Digallussäure aus.

Auch andere Eigenschaften der wirklichen Gerbstoffe, wie die des Gerbens der Haut, treffen für viele Körper der Gerbstoffklasse nicht zu.

Mit Recht weist Winckel[2]) auch darauf hin, daß man Alkaloide als Reagens auf Gerbstoff nur mit großer Vorsicht benutzen darf, da viele derselben in Wasser lösliche Tannate geben. Das gelte freilich nicht für das Galläpfeltannoid, wohl aber in manchen Fällen für die in den Pflanzen selbst enthaltenen Tannoidsalze. So führt Winckel als Beispiel an, daß ein wässeriger Auszug aus Cocablättern sowohl auf Gerbstoff wie auf Alkaloide reagiere — ein Beweis, daß er ein in Wasser lösliches Alkaloidtannat enthalte.

Aus den angeführten Beispielen und Hinweisen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die bisherigen Definitionen für den Ausdruck „Gerbstoffe" nicht völlig befriedigen können, ja daß diese Bezeichnung für eine Körperklasse in ihrem Verhalten so verschiedenartiger Verbindungen in der Literatur keine Berechtigung mehr besitzen sollte.

Und in gleicher Weise, wie hinsichtlich des Begriffes „Gerbstoff" noch große Unklarheit herrscht, so auch ist man durchaus noch im unklaren darüber, welche physiologische Bedeutung den sogenannten Gerbstoffen im Pflanzenreich zukommt. Es mag nicht überflüssig erscheinen, auch dieses Gebiet an dieser Stelle zu berühren.[3])

Schleiden hielt die Gerbstoffbildung für einen „eigentümlichen Verwesungsprozeß des Zellstoffes". Die Entdeckung Streckers, daß aus manchen Gerbstoffen Zucker abspaltbar ist, veranlaßte Hartig, von dem „Gerbmehl als organisiertem Reservestoff" zu sprechen. Wigand[4]) bezeichnete die Gerbstoffe „als ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate", und Rochleder dachte an einen Zusammenhang mit fetten Säuren.

Julius Sachs beobachtete, daß Gerbstoffe auch in anfänglich ganz gerbstofffreien Samen bei der Keimung auftreten, sich vermehren und liegen bleiben. Für diese Fälle sprach Sachs die Gerbstoffe als „Neben-

---

[1]) „Über das angebliche Vorkommen des Phloroglucins in den Pflanzen." Von M. Winckel. Inaugural-Dissertation der Universität Bern 1904.

[2]) Pharm. Ztg. 1905, S. 828 Fußnote.

[3]) Ich folge hier im wesentlichen den Ausführungen Czapeks in dessen „Biochemie der Pflanzen". II. Bd., S. 587. Verlag von G. Fischer in Jena 1905.

[4]) Bot. Ztg. 1862, S. 122.

produkte des Stoffwechsels“ an, während Gardiner sie für die „Endprodukte des Stoffwechsels“ hält. Kraus und Westermaier haben 1884 behauptet, daß eine gesteigerte Beleuchtung der Blätter eine Vermehrung deren „Gerbstoffreichtums“ bewirke. Panachierte oder etiolierte Blätter enthalten weniger Gerbstoffe als grüne Blätter. Nach Westermaier stehen die Gerbstoffe auch in Beziehung zur Eiweißbildung in den Blättern; sie sind nach ihm nicht als Exkrete aufzufassen, sondern beteiligen sich aktiv am Stoffwechsel. An geringelten Zweigen fand Westermaier die Blätter Ende September gerbstoffreicher als die Blätter normaler Zweige. Möller nimmt Beziehungen zwischen Vorkommen von Gerbstoffen und Gehalt an Kohlenhydraten an; die Gerbstoffe seien für die Wanderung der Kohlenhydrate von besonderer Bedeutung, indem letztere als Gerbstoffglykoside wandern.

G. Kraus hat festgestellt, daß auch isolierte Blätter im Lichte ihren Gerbstoffgehalt vermehren, was bei verdunkelten Blättern nicht der Fall ist; bei Unterbrechung der Kohlensäureassimilation erleidet auch die Gerbstoffproduktien Einbuße. Hieraus folgert Kraus, daß die Bildung von Zucker und Gerbstoffen in der Pflanze irgendwie zusammerhängt. Auch Büsgen fand, daß Sonnenblätter drei- bis viermal soviel Gerbstoff enthalten wie Schattenblätter; in abgetrennten verdunkelten Laubblättern kann man durch Zuckerzufuhr die Bildung von Gerbstoffen steigern.

Czapek warnt — und wohl mit Recht — davor, daß man „gleichzeitig zu beobachtende anderweitige stoffliche Veränderungen in kausalen Zusammenhang mit einer Umwandlung der „Gerbstoffe“ bringe. In dieser Beziehung sei das Verschwinden der Gerbstoffe beim Reifen mancher Früchte z. B. der Weinbeeren lehrreich. Für Diospyros Kaki, wo nach Gerber[1]) der Gerbstoff während der Fruchtreife völlig verschwindet, die Zuckermenge aber keine Vermehrung erfährt, ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Gerbstoffe durch vollkommene Oxydation verschwinden und nicht in Zucker übergehen.

Zurückkommend auf die Einteilung der Gerbstoffe unter Berücksichtigung ihrer physiologischen Eigenschaften ist Czapek der Ansicht, daß die Versuche, chemische und physiologische Einteilungen der Gerbstoffe zu schaffen, bisher als nicht geglückt anzusehen seien. Dies gelte sowohl von Nickels Vorschlag[2]), den Gerbstoffbegriff durch den Begriff „oxyaromatische Verbindungen“ zu ersetzen und „Gerbstoffe symmetrischer Herkunft“ (= Phloroglucinderivate) und „nicht symmetrischer Herkunft“ zu unterscheiden, als auch von der Unterscheidung „physiologischer“ und „pathologischer“ Gerbstoffe nach Wagner[3]), welche der nötigen tatsächlichen Grundlage entbehren.

Auch die Einteilung Hansens, welcher „plastische, aplastische und pathologische“ Gerbstoffe unterschied, sowie der Einteilung Kraus' in „ruhende“ und „Wandergerbstoffe“ vermag Czapek eine Berechtigung nicht zuzuerkennen. Er ist vielmehr der Ansicht, daß man

[1]) Compt. rend. Tome CXXIV, S. 1106 (1897).
[2]) Botan. Centralbl. Bd. XLV, S. 394 (1891).
[3]) Journ. prakt. Chem. Bd. XCIX, S. 294 (1866).

zurzeit nur vermuten könne, manche „Gerbstoffe“ entstehen in den Laubblättern und werden an die Achsenteile in irgend einer Form abgegeben, während andere Gerbstoffe weniger mobil sind; daß ferner unter den Gerbstoffen aromatische Verbindungen subsumiert werden, welche unter Umständen oder regelmäßig weiter oxydiert werden unter Spaltung des Benzolringes, andere aber im Gegensatz hierzu chemische Veränderungen, Oxydationen nur im untergeordneten Maße erleiden.

Sehr beachtenswerte Vorschläge zur Einteilung der Gerbsfoffe hat vor einigen Jahren H. Kunz-Krause[1]) gemacht, welcher die bisher als „Gerbstoffe“ bzw. „Gerbsäuren“ unterschiedenen Pflanzenstoffe unter dem zuerst von Ad. Chatin gebrauchten und später auch von Brämer übernommenen Gesamtnamen der „Tannoide“ zusammenfaßt, den Namen „Gerbsäure“ hingegen lediglich für das Tannin der Galläpfel gebraucht sehen will. Den Namen „Gerbstoffe“ solle man dem Vorschlage von Reinitzer entsprechend — in Anlehnung an die von den Farbchemikern schon seit langem beobachtete Unterscheidung zwischen „gefärbten Verbindungen“ und „Farbstoffen“ — auf die technisch verwendeten Tannoide beschränken. Ich kann mich diesem Vorschlage Kunz-Krauses nur anschließen und habe dem auch Rechnung getragen in dem von mir redigierten chemischen Teil der gemeinsam mit Prof. Moeller in Graz herausgegebenen II. Auflage der Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie.[2]) Herr Medizinalrat Prof. Kunz-Krause hat in diesem Werke die Bearbeitung der Tannoide übernommen.

Die von Hlasiwetz[3]) aufgestellte Einteilung der Glykoside und der Klassifikation der sogenannten Gerbstoffe nach L. Brämer[4]) berücksichtigend, ist Kunz-Krause zur Aufstellung eines neuen Einteilungsprinzipes gelangt, nach welchem die Tannoide unterschieden werden in:

I. Protokatechutannoide (Derivate der Protokatechusäure) und
II. Gallotannoide (Derivate der Gallussäure).

Jede dieser Gruppen zerfällt weiterhin in die Untergruppen

A. Nichtglykosidische Tannoide,
B. Glykosidische Tannoide.

Die Ausgangsverbindungen der Gruppe *A* (Protokatechusäure, Gallussäure, Dioxyzimtsäure) nennt Kunz-Krause Tannogene. Zu den nicht glykosidischen wirklichen Tannoiden rechnet er Galloanhydridtannoide (Digallussäure und Trigallussäure), Galloketontannoide (Eichentannoid) und Oxydationsprodukte der Oxysäuren der Gallussäurereihe (Ellagsäure und Ellagengerbsäure).

Die Gruppe *B* (Glykosidische Tannoide) wird unterschieden in Glykotannoide (im Molekül den Atomkomplex einer Pentose oder Hexose

[1]) Pharm. Centralhalle. Bd. XXXIX, 1898, S. 53, 401, 421, 441. Siehe auch Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie. II. Aufl., herausgegeben von Moeller und Thoms, Wien 1905, Verlag von Urban & Schwarzenberg, Wien, Bd. V, S. 602 und folgende.

[2]) Verlag von Urban & Schwarzenberg in Wien-Berlin 1903, 1904, 1905.

[3]) Liebigs Ann. Chem. Pharm. Bd. CXLIII, S. 293 (1867).

[4]) Les Tannoides, Introduction critique à l'histoire physiologique des Tannins. Toulouse 1890.

enthaltend) und in Phloroglykotannoide (welche an Stelle eines Zuckers Phloroglucin im Molekül enthalten).

Meiner Ansicht nach könnte Kunz-Krause den Begriff Tannoide noch weiter fassen und auch die synthetisch dargestellten und darstellbaren Anhydride anderer Phenolkarbonsäuren (nicht bloß die der Protokatechu- und Gallussäure) darunter einordnen. Auch scheint es mir keineswegs ausgeschlossen, daß Kunz-Krause die Unterabteilung B (Glykosidische Tannoide) wird erweitern müssen, da vermutlich noch andere Atomkomplexe und noch andere Zuckerarten als Pentosen und Glukose die Verkettung von Phenolkarbonsäuren zu Tannoiden besorgen.

Ebenso schwierig, wie sich eine alle „gerbstoffartigen Körper" berücksichtigende Klassifikation der Gerbstoffe erweist, ebensowenig sind auch die für deren quantitative Bestimmung empfohlenen Methoden als wissenschaftlich exakt zu bezeichnen. Sehr lehrreich ist, was in dieser Beziehung C. Councler-Münden[1]) in dem vor wenigen Wochen erschienenen dritten Bande der Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden in dem Kapitel „Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe" ausführt:

„Die quantitative Analyse hat bei der Bestimmung des Gerbstoffs besondere Schwierigkeiten zu überwinden. Die meisten der gerbenden Substanzen sind noch nicht genügend bekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in der Form gut charakterisierter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des „Gerbstoffs" bedarf, so sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Wohl aber kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff" definiert als das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche durch Haut aus Lösungen aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren."

Aber nicht nur die Gerbtechnik hat Interesse an der Ausbildung bzw. Schaffung von Methoden für die Bestimmung sogenannter Gerbstoffe, sondern auch die Pharmazie und die Medizin.

Gelegentlich des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie im Jahre 1903 habe ich in der Sektion VIII in gemeinsamem Vortrage mit Herrn Geheimrat Prof. O. Liebreich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die Bestimmung sogenannter indifferenter, d. h. therapeutisch für indifferent gehaltener Stoffe galenischer Präparate, besonders in den narkotischen Extrakten und Tinkturen, gelenkt. Ich regte an, vor allem Prüfungs- und Wertbestimmungsmethoden für die Gerbstoffe auszuarbeiten. Bei einem narkotischen Extrakt, dem Extractum Belladonnae, habe ich gezeigt, daß aus diesem durch Ammoniumsulfat Gerbstoff ausgesalzen wird. Dieser läßt sich aus der Fällung mit Alkohol extrahieren. Ich schlug vor, den nach Verdampfen des Alkohols hinterbleibenden Rüchstand in Wasser zu lösen und diese Lösung auf ihre Reduzierbarkeit gegenüber Kaliumpermanganat zu prüfen. Vergleichende Untersuchungen bewiesen, daß diese Reduzierbarkeit des Permanganats bei verschiedenen Handelspräparaten von Extractum Belladonnae eine verschiedene ist.

---

[1]) G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. III, 5. Aufl., S. 698. Verlag von Julius Springer, Berlin 1905.

Aus besonderem Anlaß habe ich diese Arbeit neuerdings wieder aufgenommen und mich von der Richtigkeit meiner damaligen Angabe, daß Ammonsulfat aus einer Auflösung von Extractum Belladonnae Gerbstoff fällt, überzeugen können.

Ich verfuhr mit einem von der Firma J. D. Riedel Aktiengesellschaft in Berlin bezogenen und als Extractum Belladonnae spirituos. Ph. G. IV bezeichneten Präparate, wie folgt:

30 g des Extraktes wurden in 120 g Wasser gelöst und der Lösung 90 g Ammoniumsulfat hinzugefügt. Der in reichlicher Menge sich ausscheidende flockige Körper wurde auf einem Filter gesammelt, das in Überschuß verwendete Ammoniumsulfat durch Hinzufügung von 25 g Wasser in Lösung gebracht und der Niederschlag abgesaugt. Da ein völliges Auswaschen der reichlichen Fällung mit Ammoniumsulfatlösung Schwierigkeiten bietet, wurde der Niederschlag mit 150 g Wasser wieder in Lösung gebracht und mit 75 g Ammoniumsulfat von neuem gefällt. Der Niederschlag wurde abermals in 150 g Wasser gelöst und die Lösung mit 75 g Ammoniumsulfat versetzt. Dieses wiederholte Lösen des Niederschlages und seine erneute Fällung hatten den Zweck, den Einwand zu beseitigen, als könnte dem Niederschlag Gerbstoff nur adhärieren und dieser selbst würde durch Ammoniumsulfat nicht gefällt.

Die letzte Fällung wurde mit absolutem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet.

Beim Wiederaufnehmen des Abdampfrückstandes mit Wasser verbleibt ein kleiner Rückstand, wohl die Folge einer Zersetzung des gerbstoffartigen Körpers.

Die wässerige Lösung zeigt nun folgende Reaktionen:

1. Sie gibt mit Ferrichloridlösung Grünfärbung, bzw. Fällung.
2. Sie wird durch Bleiacetatlösung und durch Bleiessig reichlich gefällt.
3. Sie wirkt reduzierend auf Kaliumpermanganatlösung ein.
4. Sie fällt eine neutrale Chininhydrochloridlösung.

Um dem Einwande zu begegnen, daß die Lösung vielleicht alkalisch reagiere, wodurch ein Ausfällen des Chinins sich ergeben würde, kann festgestellt werden, daß die Lösung schwach saure Reaktion besitzt. Auch könnte vielleicht angenommen werden, daß in der Lösung noch Ammoniumsulfat vorhanden wäre, welches sich mit dem Chininhydrochlorid zu schwer löslichem und daher sich ausscheidenden Chininsulfat umsetzen würde. Es konnte aber festgestellt werden, daß die Lösung mit Baryumchlorid nicht reagierte, also Ammoniumsulfat vollständig abwesend war.

Die durch die Chininhydrochloridlösung bewirkte Fällung des Belladonnagerbstoffes wird durch eine kleine Menge Weinsäurelösung wieder gelöst.

Durch dieses Verhalten der Löslichkeit der Gerbstoffalkaloidfällung in organischer Säure wird es auch erklärlich, daß eine wässerige Lösung von Extractum Belladonnae sich herstellen läßt, in welcher Alkaloid neben Gerbstoff sich befindet. Die freie organische Säure des Extraktes verhindert die Ausfällung der Alkaloidgerbstoffverbindung.

Wird die Bleiacetatfällung (s. vorstehend Nr. 2) nach gutem Auswaschen in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so

resultiert ein Filtrat, welches nach Beseitigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Hilfe eines Wasserstoffstroms durch Ammoniumsulfat abermals ausfällbar ist und mit Ferrichlorid unter Grünfärbung reagiert.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß Ammoniumsulfat aus einer Lösung von Belladonnaextrakt Gerbstoff fällt. Daß dieser nicht in reiner Form sich abscheidet, ist bereits in meiner ersten Publikation ausdrücklich erwähnt worden. Da aber aus meiner Untersuchung hervorging, daß die Belladonnaextrakte des Handels hinsichtlich der Menge des durch Ammoniumsulfat Aussalzbaren Verschiedenheiten zeigten, so kann eine Feststellung dieser Verschiedenheiten für die Beurteilung eines Belladonnaextraktes nicht ohne Bedeutung sein. Ob der mit Hilfe von Ammoniumsulfat aus Belladonnaextrakt fällbare Gerbstoff in Verbindung mit Extraktivstoffen sich abscheidet, ob durch Ammoniumsulfat die Gesamtmenge des Belladonnagerbstoffes sich fällen läßt, bzw. ob das Belladonnaextrakt Gerbstoffe verschiedener Zusammensetzung enthält, das sind lauter offene Fragen, die ihrer Lösung noch harren.

Bemerkenswert ist, daß sich die Gerbstoffe hinsichtlich ihrer Aussalzbarkeit durch Ammoniumsulfat verschieden verhalten, ebenso wie sie Verschiedenheiten gegenüber den üblichen Gerbstoffreagentien aufweisen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist es auch wenig wahrscheinlich, daß sich ein für alle Gerbstoffe brauchbares und gültiges Reagens finden lassen wird.

Ammoniumsulfat ist ein solches Reagens jedenfalls nicht. Während z. B. Tannin durch Ammoniumsulfat nicht niedergeschlagen wird, kann die nach Schiff entweder mit Hilfe von Arsensäure oder von Phosphoroxychlorid dargestellte Digallussäure, die man früher mit dem Tannin identifizierte und an deren Gerbstoffcharakter man nicht zweifeln wird, durch Ammoniumsulfat gefällt werden.

Die Fällbarkeit der Digallussäure erleidet auch durch die Gegenwart großer Mengen Tannin keine Einbuße. Fügt man zu einer 5prozentigen Lösung von Tannin, welches mit 10 Proz. Digallussäure vermischt ist, Ammoniumsulfat, so scheidet sich auch aus diesem Gemisch die Digallussäure ab.

Diese Reaktion kann zugleich als bündiger Beweis dafür angesehen werden, daß das Tannin weder Digallussäure ist, noch solche enthält, wenigstens keine nach dem Schiffschen Verfahren darstellbare Digallussäure.

Eine Bestimmung des Gerbstoffes in Extractum Belladonnae derart auszuführen, daß der mit Ammoniumsulfat niedergeschlagene und auf geeignete Weise weiter vorbereitete Gerbstoff auf seine Oxydierbarkeit durch Permanganat geprüft wird, war ein erster Versuch. Er hat das geleistet, was er leisten sollte. Eine exakte Bestimmung des Belladonnagerbstoffes und anderer Gerbstoffe wird man erst dann ausführen können, wenn man diese in chemischer Hinsicht gründlich kennt. Wie schwierig und langwierig diese Arbeiten sind, mag ein Hinweis auf die folgenden Untersuchungen dartun, die ich mit dem Tannin begonnen habe.

Zwar wird man auf rein empirischem Wege Methoden zur Gerbstoffbestimmung für Extrakte und Tinkturen auffinden können, wie man für die Gerbstoffe der Technik Methoden sich zurechtgelegt hat, selbst

bevor die Frage nach der Zusammensetzung und dem Verhalten der verschiedenen Gerbstoffe wissenschaftlich gelöst ist. Eine solche Untersuchung kann vorgenommen werden, indem man die bisher bekannten und gebräuchlichen Methoden der Gerbstoffbestimmung auf ihre Anwendbarkeit für die Extrakte und Tinkturen vergleichend prüft. Die für das Jahr 1904 ausgeschriebene Preisaufgabe der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft hatte diese Ziele im Auge. Leider sind die Ergebnisse der Preisaufgabe nicht befriedigend ausgefallen, wie aus dem Berichte[1]) darüber gelegentlich der letztjährigen Hauptversammlung der Gesellschaft hervorgeht.

Galläpfelgerbsäure oder Tannin.

Die Galläpfelgerbsäure oder das Tannin ist zuerst im Jahre 1793 von Deyeux und unabhängig von diesem im Jahre 1795 von Seguin aus den Galläpfeln isoliert worden.

Die ersten Analysen des Tannins führte Berzelius[2]) aus. Er fand

für C = 52.52 52.49 %
H = 3.57 3.79 „

Pelouze[3]) hat dann im Jahre 1833 und 1834 sich über Darstellung und Eigenschaften des „Gerbstoffes" sehr eingehend ausgesprochen. Pelouze berichtet auch darüber, daß es ihm nicht gelungen sei, den „Gerbstoff" krystallisiert zu erhalten, und gibt ein Verfahren an, wie man ihn von der Gallussäure trennen könne (durch ein Stückchen Haut, welche den Gerbstoff bindet, nicht aber die Gallussäure). Bei der Analyse des „Gerbstoffes" fand Pelouze

für C = 51.77 51.56 51.20 51.70 %
H = 3.98 4.37 4.29 4.17 „

Aus der Analyse des Bleisalzes berechnet Pelouze für den Gerbstoff das Molekulargewicht 2672—2732.

Im Jahre 1834 hat J. Liebig[4]) sich mit der Gerbsäure zu beschäftigen begonnen und diese Arbeiten auch in späteren Jahren fortgesetzt. Bei dieser Gelegenheit stellte er die richtige Formel für die Gallussäure $C_7H_6O_5$ fest. Der Gerbsäure gibt Liebig die Formel $C_{18}H_{16}O_{12}$ und spricht die Ansicht aus, daß die Säure die Elemente von 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Essigsäure enthalte. Er will es aber unentschieden lassen, ob die Essigsäure fertig gebildet in der Gerbsäure vorhanden sei, wohl aber führt er den Beweis, daß aus der Gerbsäure Gallussäure abscheidbar ist.

Später wurden die Gerbsäure und Gallussäure studiert von Leconnet[5]), Büchner[6]), Laroque[7]), Mulder[8]), Strecker[9]), Knop[10]), Rochleder

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. 11. Jahrg., S. 448 (1904).
[2]) Poggendorffs Annal. 10 (1827).
[3]) Ann. Chem. Pharm. VII, S. 267 (1833) u. Ann. Chem. Pharm. X, S. 145 (1834).
[4]) Ann. Chem. Pharm. X, S. 172 (1834) u. XXVI, S. 113 (1838).
[5]) Ann. Chem. Pharm. XVIII, S. 179 (1836)
[6]) Ann. Chem. Pharm. LIII, S. 175 u. 349 (1845).
[7]) Ann. Chem. Pharm. XXXIX (1841).
[8]) Journ. f. prakt. Chem. 45 (1849).
[9]) Ann. Chem. Pharm. LXXXI (1852) u. XC (1854).
[10]) Chem. Centralbl. 1852, 1854, 1855, 1856, 1857, 1860.

und Kawalier[1]), Hlasiwetz[2]), und in der neueren Zeit besonders von Schiff.[3])

Laroque hatte bei der Spaltung des Tannins mit Hilfe von Enzymen Zucker erhalten, und Strecker sprach dann zuerst den Satz aus, daß die Gerbsäure „eine gepaarte Zuckerverbindung" sei oder daß sie „überhaupt als näheren Bestandteil ein Kohlenhydrat enthalte, welches sich in Zucker überführen läßt". Die Analysen einer aus Äther mit Wasser abgeschiedenen reinen Gerbsäure geben nach Strecker:

für C = 52.5 52.2 52.2 52.2 52.2 52.3 52.1 52.2 52.3 52.3 %
H = 3.8 3.8 3.7 3.7 3.6 3.9 3.8 3.6 3.7 3.5 „

Hieraus leitet sich nach Strecker die Formel $C_{54}H_{44}O_{34}$ ab, und die Zersetzung in Gallussäure und Zucker erfolge im Sinne der Gleichung:

$$C_{54}H_{44}O_{34} + 8\,H_2O = 6\,C_7H_6O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Die bei der Spaltung der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Zuckerart stimme mit Glukose überein. Um den Einwand zu beseitigen, daß die Gerbsäure als solche schon Zucker enthalte, wurde sie mit Schwefelsäure niedergeschlagen und der Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Rochleder hatte im Jahre 1858 durch fraktionierte Fällung einer Gerbsäurelösung mit Salzsäure und Bleiacetat ein Tannin dargestellt, welches bei der Spaltung nur 4 Proz. Zucker lieferte. Mulder änderte die Streckersche Glykosidformel in $C_{14}H_{10}O_9$, später in $C_{14}H_{12}O_9$ ab, und Hlasiwetz war es, der dann die Auffassung des Tannins als eines Glykosides beseitigte.

Hlasiwetz führte überzeugend aus, daß, da die Gerbsäuren nicht alle so schnell sich spalten lassen wie die echten Glykoside, sondern bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu gehört, „diese Behandlungsweise auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung kein könnte". Hlasiwetz fährt dann wörtlich fort:

„Vielleicht läßt es sich in der Folge genauer beweisen, daß parallel den eigentlichen Glykosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen gibt, die von Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein, müßten aber bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien gleichfalls Zucker geben. Ich vermute, daß die Gerbsäuren solche Verbindungen sind."

Und weiterhin gibt Hlasiwetz der bemerkenswerten Ansicht Ausdruck:

„Ist das Tannin kein Glykosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure entspricht wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glykol."

Diesen Gedanken hat dann H. Schiff aufgenommen und weiter verfolgt. Im Jahre 1873 berichtete derselbe über ein aus Gallussäure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid erhaltenes Kondensationsprodukt, über eine Digallussäure mit den Worten:

„Die Substanz zeigt vollkommen das Verhalten der Gerbsäure. Die einzige Differenz, welche ich auffinden konnte, ist die, daß die aus Gallussäure erhaltene Substanz bei etwa 110–115° erweicht, während die natürliche (zuckerhaltige) Gerbsäure bei dieser Temperatur noch fest ist. Ich stehe nicht im geringsten an, die so

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 73 (1858), 74 (1858).
[2]) Ann. Chem. Pharm. CXXXXIII (1867).
[3]) Ann. Chem. Pharm. CLXX, S. 43 (1873); Ber. d. d. chem. Ges. 4 (1871), 5 (1872), 6 (1873), 12 (1879), 13 (1880); Chem. Ztg. 1895, S. 1680, 1896, S. 865.

erhaltene Substanz als mit Gerbsäure identisch anzusprechen und betrachte es als erwiesen, daß der Glykosegehalt für die der Gerbsäure gewöhnlich zugeschriebenen charakteristischen Reaktionen durchaus unwesentlich und also die vollkommen reine Gerbsäure kein Glykosid ist."

Später hat Schiff auch mit Hilfe von Arsensäure Gallussäure in Digallussäure übergeführt. Die Ansicht Schiffs, daß das Tannin mit Digallussäure identisch sei, ist dann zwei Jahrzehnte hindurch wohl von den meisten Chemikern geteilt worden und in die um diese Zeit erschienenen chemischen Lehrbücher übergegangen.

Der Anstoß zu einer Revision der Schiffschen Auffassung und zu einer Aufgabe dieser ging von einer durch F. Günther[1]) verfaßten und in den Berichten unserer Pharmazeutischen Gesellschaft im Jahre 1895 erschienenen Bücherbesprechung aus. In dieser hatte Günther ausgeführt, daß reinstes Tannin, dessen Reinheit durch quantitative Bestimmung mit Hautpulver nach modifizierter Löwenthalscher Methode außer Frage gestellt war, bei der Polarisation in 1prozentiger Lösung im 200 mm langen Rohre die Ebene des polarisierten Lichtes um 150° nach rechts ablenke. Aus dieser Beobachtung zog Günther den Schluß, daß, da das Tanninmolekül mithin mindestens ein asymmetrisches C-Atom enthalten müsse, die von Schiff für das Tannin aufgestellte Strukturformel unrichtig sei. Diese Notiz war zur Kenntnis Schiffs[2]) gelangt, welcher die Angaben Günthers nachprüfte und bestätigt fand. Die Digallussäure Schiffs erwies sich, wie nicht anders zu erwarten war, als optisch inaktiv.

Später stellte sich heraus, daß Flawitzky[3]) bereits im Jahre 1890 in einer schwer zugänglichen russischen Zeitschrift auf die Rechtsdrehung des Tannins und auf den damit vorhandenen Unterschied desselben von den linksdrehenden Glykosiden aufmerksam gemacht hatte.

Im Jahre 1898 hat dann Walden[4]) ebenfalls den Nachweis geführt, daß das Tannin rechtsdrehend sei, und zwar kommt nach ihm in dem Tannin je nach der Gewinnungsart ein in wechselnden Mengenverhältnissen auftretender Anteil mit der Drehung $[\alpha]_D = +75^0$ vor. Auch Rosenheim und Schidrowitz[5]) konnten durch Fraktionierung eines Tannins mit Aceton, Äther und Wasser einen Anteil mit der Drehung $[\alpha]_D = +75^0$ abscheiden.

Aus diesen Arbeiten läßt sich folgern, daß selbst die reinsten Sorten des käuflichen Tannins als ein Gemisch mehrerer Körper anzusehen sind. In Übereinstimmung hiermit konnte Kunz-Krause[6]) im Jahre 1898 beweisen, daß das käufliche Tannin bei der Kapillarolyse (Kapillaranalyse) seiner 5prozentigen wässerigen Lösung mittels frei aufgehängter, 5 mm eintauchender Filtrierpapierstreifen bereits nach einer Stunde, und zwar konstant zwei scharf getrennte Zonen liefert. Hiernach muß das Tannin

---

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. V, S. 179 (1895).
[2]) Chem. Ztg. 1895, S. 1680 und 1896, S. 865.
[3]) Journal d. russ. physikal. chem. Ges. 22 (1890) und 30, 749 (1898).
[4]) Journ. of Chem. Soc. 73, S. 882 und S. 885 (1898).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 3151 - 31, 3167.
[6]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 36 (1898); Chem. Zentralblatt 69 (1898), II. Bd.; Pharm. Zentralhalle 1898, S. 53, 401, 421, 441, 913, 936.

Wasser- und Aschengehalt käuflicher Tannine und

Nr.	Bezeichnung der Tanninsorte
[1] I.*	Acid. tannic. leviss. Ph. G. IV. E. Sch.
II.*	Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. extrahell. E. Sch.
III.*	Acid. tannic. pur. pulv. Ph. G. IV. E. Sch.
IV.	Acid. tannic. techn. pulv. E. Sch.
V.	Acid. tannic. techn. Nadeln A. E. Sch.
VI.	Acid. tannic. techn. Nadeln B. E. Sch.
VII.*	Tannin leviss. puriss. Ph. G. IV. V. u. F.
VIII.*	Tannin chem. rein Ph. G. IV. pulv. V. u. F.
IX.	Tannin chem. rein A. pulv. V. u. F.
X.	Tannin gar. rein A. E. pulv. V. u. F.
XI.*	Acid. tannic. puriss. leviss. Ph. G. d. H.
XII.*	Acid. tannic. pur. pulv. Ph. G. IV. d. H.
XIII.	Acid. tannic. Nadelform Nr. 1. d. H.
XIV.	Acid. tannic. techn. Ia pulv. vollk. klar. lösl. d. H.
XV.*	Acid. tannic. leviss. Ph. G. IV. H. B.
XVI.*	Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. H. B.
XVII.	Acid. tannic. pulv. Ia. H. B.
XVIII.	Acid. tannic. pulv. A. H. B.
XIX.*	Acid. tannic. leviss. puriss. M.
XX.*	Acid. tannic. puriss. pulv. extrahell. M.
XXI.	Acid. tannic. geruchlos u. löslich pulv. M.
XXII.	Acid. tannic. leviss. pur. II. M.
XXIII.	Acid. tannic. technic. O. pulv. M.
XXIV.	Acid. tannic. technic. ALI pulv. M.
XXV.	Acid. tannic. technic. I. pulv. M.
XXVI.	Acid. tannic. technic. II. pulv. M.
XXVII.	Acid. tannic. technic. III. pulv. M.
XXVIII.	Acid. tannic. techn. R. M.
XXIX.	Acid. tannic. techn. ALI. in Nadeln. M.
XXX.	Acid. tannic. techn. I. granul. M.
XXXI.	Acid. tannic. techn. III. gran. M.
XXXII.*	Tannin leviss. pur. R.
XXXIII.*	Tannin pur. pulv. R.
XXXIV.	Tannin pulv. technic. R.
XXXV.*	Acid. tannic. prs. leviss. S.
XXXVI.*	Acid. tannic. pulv. Ph. G. IV. S.
XXXVII.	Acid. tannic. tech. I. S.
XXXVIII.*	Acid. tannic. leviss. G. & Co.
XXXIX.*	Acid. tannic. pulv. pur. Ph. G. IV. G. & Co.
XL.	Acid. tannic. pulv. technic. G. & Co.

in der Hauptsache aus zwei ihrem Wesen nach verschiedenen Bestandteilen bestehen. Als den einen Bestandteil spricht Kunz-Krause Gallussäure an, das Tannin oder — wie er es nennt — das Galläpfeltannoid als Oktogallyltannoid, dessen Molekularformel nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dem Ausdruck $C_{54}H_{48}O_{33}$ entsprechen soll.[2])

[1]) NB. Die mit einem * versehenen Nummern der vorstehenden Tabelle sind sogen. Pharmakopöetannine.

[2]) S. Real-Enzyklopädie d. ges. Pharmazie. Verlag von Urban & Schwarzenberg in Wien-Berlin. 1905. II. Aufl., Bd. V, S. 485.

Verhalten dieser hinsichtlich ihrer Löslichkeit.

Nr.	Wassergehalt	Aschengehalt	Löslichkeit in Wasser 1 + 10	Von Essigäther 1 + 10 bleiben ungelöst
	Prozent			
I.*	8.81	0.1195	klar löslich	fast klar löslich
II.*	12.24	0.0805	klar löslich	klar löslich
III.*	12.14	0.1271	klar löslich	fast klar löslich
IV.	9.75	1.1661	—	
V.	10.55	0.0501	—	—
VI.	7.52	2.6800	—	
VII.*	12.91	0.1391	fast klar löslich	3.658%
VIII.*	10.08	0.2510	fast klar löslich	10.57%
IX.	9.98	0.5123	—	
X.	9.22	2.3200	—	
XI.*	10.67	0.2400	klar löslich	7.898%
XII.*	10.74	0.1000	klar löslich	1.509%
XIII.	10.18	0.0985	—	
XIV.	4.81	2.5400	—	
XV.*	9.37	0.1612	klar löslich	7.19%
XVI.*	8.95	0.1292	klar löslich	3.996%
XVII.	4.38	2.7794	—	
XVIII.	5.39	0.3181	—	
XIX.*	10.19	0.0799	klar löslich	fast klar löslich
XX.*	9.82	0.3801	fast klar löslich	21.95%
XXI.	7.75	0.3411	klar	
XXII.	10.03	0.3192	—	
XXIII.	6.39	0.8634	—	
XXIV.	9.05	1.9700	—	
XXV.	8.40	0.3532		
XXVI.	5.73	0.7515	—	
XXVII.	7.57	1.7100	—	
XXVIII.	7.42	0.3140		
XXIX.	8.84	1.7187	—	
XXX.	9.04	0.1975	—	
XXXI.	6.21	2.0565	—	
XXXII.*	10.22	0.1860	klar löslich	8.35%
XXXIII.*	9.65	0.1241	klar löslich	15.35%
XXXIV.	9.15	5.1035	—	
XXXV.*	9.77	0.1940	fast klar löslich	5.97%
XXXVI.*	9.96	0.1760	klar löslich	13.14%
XXXVII.	9.09	4.1088	—	
XXXVIII.*	10.89	0.1717	klar löslich	5.089%
XXXIX.*	8.73	0.1946	-	13.30%
XL.	9.40	2.0955		

Was die Entstehung des Gallyltannoids in den Galläpfeln angeht, so hält Kunz-Krause[1]) es für wahrscheinlich, daß daran die von ihm gemeinsam mit Schelle untersuchte Cyklogallipharsäure von der Zusammensetzung $C_{21}H_{36}O_3$ beteiligt ist.

Die Frage nach der Zusammensetzung und der Konstitution des Tannins ist also wieder akut geworden. Ich beabsichtige, mich an dem Versuch zur Lösung dieser Frage zu beteiligen. Zu dem Zwecke habe ich

[1]) Arch. Pharm. 242 (1904).

zunächst die Beantwortung einiger Vorfragen in Angriff genommen. Um ein geeignetes Handelstannin zur Weiterverarbeitung aufzufinden, habe ich zunächst eine größere Anzahl Tanninsorten hinsichtlich ihres Wassergehaltes, ihres Aschengehaltes und ihrer Löslichkeit in Wasser und in Essigäther untersucht.[1]) Über das Ergebnis dieser Prüfung weist sich die Tabelle auf S. 74 und 75 aus.

Bei der Durchsicht der Tabelle ist zu erkennen, daß von den untersuchten Tanninen kein einziges aschefrei ist. Es scheint ein solches im Handel nicht zu geben, denn die in der Tabelle aufgeführten Tannine entstammen den renommiertesten Fabriken. Außerordentlich schwankend zeigt sich der Wassergehalt. Die Bestimmung desselben wurde vorgenommen durch zweistündiges Erhitzen von etwa 1 g bei 101° im Trockenofen. Die Löslichkeit in Wasser war bei den Pharmakopöetanninen durchwegs eine gute. Auffallende Verschiedenheiten zeigten sich hingegen bei der Behandlung der Tannine mit Essigäther. Wurden 2 g Tannin mit 20 g Essigäther, welcher den Forderungen des deutschen Arzneibuches völlig entsprach, geschüttelt, so hinterließen bei dieser Behandlung besonders die technischen Tannine sehr erhebliche Rückstände. Aber auch die als Pharmakopöetannine bezeichneten Präparate verhielten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit gegenüber dem Essigäther völlig verschieden. Nur wenige hatten sich nach 48 stündigem Stehenlassen unter häufigerem Umschütteln klar oder fast klar gelöst. Bei vielen Pharmakopöetanninen zeigten sich sehr erhebliche Rückstände; in einem Fall waren 21.95 Proz. ungelöst geblieben.

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, daß die Tannine verschieden zusammengesetzt sein müssen. Ob das verschiedene Verhalten hinsichtlich der Löslichkeit in Essigäther auf verschiedene Anhydridformen des Tannins zurückzuführen ist, vermag ich zurzeit nicht zu sagen. Doch möchte ich auf einen Umstand hinweisen, der diese Ansicht zu stützen scheint. Wurde ein Tannin, welches sich in Essigäther klar löste, während 30 Stunden bei 101° im Trockenofen belassen, so zeigte es sich hinsichtlich der Löslichkeit in Essigäther verändert, indem hierbei ein nicht unwesentlicher Rückstand verblieb. Es ist daher nicht unmöglich, daß bei der Darstellung der Tannine das bei niedriger oder höherer Temperatur im Vakuum oder im offenen Dampfkessel bewirkte Eintrocknen, bzw. Erhitzen verändernd auf ihre Zusammensetzung einwirkt.

Inwieweit dem verschiedenen Verhalten der Tannine hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Essigäther ein Wert für die Pharmakopöeprüfung zukommt, muß zurzeit noch unentschieden bleiben. Nur soviel möchte ich sagen, daß ein Tannin, das eine klare Löslichkeit in Essigäther zeigt, auch im übrigen sich als ein sorgfältig hergestelltes, relativ reines Produkt erweist. Aus der klaren Wasserlöslichkeit kann man auf die Reinheit der Tannine nicht immer zutreffende Schlüsse ziehen.

Für die folgenden Versuche habe ich Tannin II der Tabelle als Ausgangsmaterial verwendet. Dieses Tannin verliert bei zweistündigem Erhitzen bei 101° im Trockenschrank 12.24 Proz. Wasser, hinterläßt nur

[1]) Mein Assistent Herr Dr. Göhl hat mir freundlichst dabei geholfen.

0.0805 Proz. Asche und erweist sich sowohl in Wasser wie in Essigäther klar löslich.

Daß auch bei längerem Aufbewahren des Tannins im Vakuum-Schwefelsäure-Exsikkator der gleiche Wasserverlust stattfindet, wie beim Austrocknen des Tannins bei 101° im Trockenschrank, beweisen die folgenden Bestimmungen:

0.6607 g Tannin verloren im Exsikkator 0.0827 g an Gewicht . . . . = 12.52% H_2O

0.8261 g Tannin verloren im Exsikkator 0.1012 g an Gewicht . . . . = 12.25% H_2O

Analysen und Polarisation des Tannins.

I. Das Tannin, bei 101° im Trockenofen bis zum konstanten Gewicht ausgetrocknet, lieferte bei der Verbrennung die folgenden Werte:

0.1894 g Substanz gaben 0.3621 g CO_2 und 0.0616 g H_2O

C = 52.14% H = 3.64%

II. 4.5060 g des Tannins wurden bei 101° getrocknet, mit Äther gut ausgeschüttelt, wobei 0.4630 g (= 10.2 Proz.) in Lösung gingen. Der Rückstand wurde abermals bei 101° getrocknet und analysiert.

0.2288 g Substanz gaben 0.4362 g CO_2 und 0.0720 g H_2O

C = 51.99% H = 3.53%

III. Aus einer wässerigen Lösung wurde das Tannin durch Natriumchlorid gefällt, aus der Fällung durch Auflösen in Alkohol das Natriumchlorid entfernt, der Abdampfrückstand sodann bei 101° getrocknet und analysiert.

0.1960 g Substanz gaben 0.3744 g CO_2 und 0.063 g H_2O

C = 52.08% H = 3.60%

IV. Aus einer wässerigen Lösung wurde das Tannin durch Natriumchlorid gefällt, aus der Fällung durch Auflösen in Alkohol das Natriumchlorid entfernt, der Abdampfrückstand mit Äther gut durchgeschüttelt, sodann bei 101° getrocknet und analysiert.

0.1632 g Substanz gaben 0.3110 g CO_2 und 0.0520 g H_2O

C = 51.98% H = 3.51%

V. Aus einer wässerigen Lösung wurde das Tannin mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das gebildete Bleisulfid abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Der Abdampfrückstand wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser gereinigt, schließlich bei 101° getrocknet und analysiert.

0.1886 g Substanz gaben 0.3606 g CO_2 und 0.060 g H_2O

C = 52.14% H = 3.57%

Wie die vorstehend mitgeteilten Analysen ergeben, erweist sich das Tannin auch nach der Behandlung mit Äther, nach der Ausscheidung mit Natriumchlorid und nach der Fällung mit Bleiacetat und Zerlegung der Fällung mit Schwefelwasserstoff in seiner Zusammensetzung unverändert.

Die erhaltenen Werte, im Mittel für C = **52.06** Proz., für H = **3.57** Proz., zeigen mit den alten Streckerschen Werten für Tannin, im

Mittel aus 10 Analysen für C = **52.28** Proz., für H = **3.71** Proz., gute Übereinstimmung.

VI. Polarisation des vorstehend analysierten Tannins.

Eine 1.2983prozentige Lösung (auf ausgetrocknete Substanz berechnet) von dem spezifischen Gewicht 1.0053 drehte bei 16° im 10 cm Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 0.83° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^0} = +63.4^0.$$

Walden[1]) hat durch fraktionierte Fällung des Tannins eine Reinigung desselben bewirkt. Es wurde, um festzustellen, ob das zu den vorstehenden Versuchen verwendete Tannin nach dem Waldenschen Verfahren sich in Fraktionen von verschiedenem Drehungswinkel zerlegen lasse, wie folgt verfahren:

Das bei 101° ausgetrocknete Tannin (200 g) wurde in 600 g reinstem, nochmals destilliertem Amylalkohol gelöst und die Lösung filtriert, das Filtrat mit 700 g Äther versetzt und durch Zusatz von Petroläther das Tannin in vier Fraktionen gefällt. Die Mengen des hierzu benutzten Petroläthers waren die folgenden:

1. 400 ccm.
2. 300 ccm.
3. 300 ccm.
4. Das Filtrat von Fällung 3 wurde in überschüssigen Petroläther gegossen.

Die Fällungen, die mit Ausnahme der Fraktion 4 sofort verschmierten, wurden in reinem Essigäther gelöst und mit der doppelten Menge Äther verdünnt, bis eine Probe, in überschüssigen Petroläther gegossen, flockig ausfiel. Die einzelnen Fraktionen wurden sodann in überschüssigen Petroläther gegossen, die ausfallenden weißen Flocken abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Die letzten Spuren Petroläther haften den Präparaten hartnäckig an.

Ausbeute:		
1.	Fraktion	22.4 g
2.	„	58.0 g
3.	„	46.0 g
4.	„	30.0 g
		156.4 g

Die einzelnen Fraktionen wurden analysiert und polarisiert.[2])

VII. Die erste Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0.1120 g Substanz gaben 0.2133 g CO_2 und 0.0353 g H_2O
C = 51.94% H = 3.53%
0.1195 g Substanz gaben 0.2284 g CO_2 und 0.0370 g H_2O
C = 52.13% H = 3.47%

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3167 (1898).
[2]) Bei diesen Analysen hat mich mein Assistent, Herr Dr. R. Fischer, bestens unterstützt.

Polarisation:

a) Getrocknet im Exsikkator.

Eine 2.2099prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0091 drehte bei 19° im 10 cm-Rohr 1.57° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{19^0} = + 70.4^0.$$

b) Getrocknet bei 101°.

Eine 2.9061 prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.013 drehte bei 18° im 10 cm-Rohr 2.02° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{18^0} = + 67.4^0.$$

c) Getrocknet bei 101°.

Eine 0.865prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.004 drehte bei 15° im 10 cm-Rohr 0.66° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{15^0} = + 76^0.$$

d) Getrocknet bei 101°.

Eine 1.6111prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0068 dreht bei 16° im 10 cm-Rohr 1.22° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^0} = + 75.2^0.$$

e) Getrocknet im Exsikkator.

Eine 3.1151prozentige alkoholische Lösung von der Dichte 0.8066 drehte bei 17° im 10 cm-Rohr 0.51° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17^0} = + 20.3^0.$$

Zu den vorstehend mitgeteilten Zahlen sei erwähnt, daß auch Walden, Flawitzki u. a. festgestellt haben, daß das Drehungsvermögen des Tannins abhängig ist von der Konzentration der Lösung und der Art des Lösungsmittels.

VIII. Die zweite Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0.1251 g Substanz gaben 0.2439 g CO_2 und 0.0432 g H_2O
C = 53.17% H = 3.87%

0.2030 g Substanz gaben 0.3953 g CO_2 und 0.0670 g H_2O
C = 53.11% H = 3.69%

Polarisation.

Bei 101° getrocknet.

a) Eine 1.2365prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0053 drehte bei 17° im 10 cm-Rohr 0.90° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17^0} = + 72.4^0.$$

b) Bei 101° getrocknet.

Eine 1.6570prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0068 drehte bei 16° im 10 cm-Rohr 1.18° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^0} = + 70.7^0.$$

IX. Die dritte Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0.1676 g Substanz gaben 0.3424 g CO_2 und 0.0712 g H_2O
C = 55.72% H = 4.76%

0.1929 g Substanz gaben 0.3916 g CO_2 und 0.0789 g H_2O
C = 55.37% H = 4.58%

Polarisation.

Getrocknet bei 101°.

a) Eine 1.9594prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.007 drehte bei 17° im 10 cm-Rohr 1.33° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17^\circ} = + 67.4^\circ.$$

b) Eine 1.6819prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0061 drehte bei 17° im 10 cm-Rohr 1.15° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{17^\circ} = + 68^\circ.$$

X. Die vierte Fraktion, bei 101° getrocknet, lieferte die folgenden Werte:

0.1136 g Substanz gaben 0.2175 g CO_2 und 0.0391 g H_2O
C = 52.22% H = 3.85%

0.1831 g Substanz gaben 0.3492 g CO_2 und 0.0564 g H_2O
C = 52.01% H = 3.44%

Polarisation.

Getrocknet bei 101°.

a) Eine 2.0475prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0086 drehte bei 19° im 10 cm-Rohr 1.38° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{19^\circ} = + 66.8^\circ.$$

b) Eine 2.2824prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0099 drehte bei 18° im 10 cm-Rohr 1.56° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{18^\circ} = + 66.1^\circ.$$

c) Bei 101° getrocknet.
Eine 1.4646prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0066 drehte bei 20° im 10 cm-Rohr 1.01° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = + 68.5^\circ.$$

Aus der vorstehenden Versuchsreihe (VII—X) ergibt sich, daß das Tannin (Nr: II der Tabelle) sich in Fraktionen von verschiedener Drehung zerlegen läßt, daß es also kein einheitlicher Körper ist. Die von Walden und anderen aufgestellten und zu den gleichen Schlußfolgerungen ge-

langenden Behauptungen konnten also bestätigt werden. Es zeigte sich, daß die erste Fraktion die stärkste Rechtsdrehung ergab. Anscheinend steigt der Kohlenstoffgehalt bei der zweiten und dritten Fraktion. Es ließ sich jedoch feststellen, daß von diesen Fraktionen Petroläther hartnäckig festgehalten und auch durch längeres Austrocknen bei 101° nicht völlig beseitigt werden konnte. Es lassen sich daher aus dem Analysenbefund dieser beiden Fraktionen irgendwelche Schlüsse mit Sicherheit nicht ziehen.

Um festzustellen, ob ein nach anderem von Walden[1]) angewendeten Reinigungsverfahren hergestelltes Tannin, das den Drehungswinkel + 75° haben sollte, sich in der Elementarzusammensetzung der ersten Fraktion der vorstehend besprochenen Reinigungsmethode gleich erwies, wurde wie folgt verfahren:

50 g Tannin (Nr. II der Tabelle) wurden in 150 g Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Es bildeten sich drei Schichten. Von diesen wurde die unterste nach dem Absetzen abgelassen und im Vakuum-Schwefelsäure-Exsikkator völlig ausgetrocknet.

XI. Elementaranalyse des im Exsikkator ausgetrockneten Präparates.

0.2860 g Substanz gaben 0.5449 g CO_2 und 0.0912 g H_2O

C = 51.96% H = 3.57%

Polarisation.

Getrocknet bei 101°.

a) Eine 3.4227prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0136 drehte bei 16° im 10 cm-Rohr 2.30° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^0} = + 66.3^0.$$

b) Eine 1.2603prozentige wässerige Lösung von der Dichte 1.0054 drehte bei 16° im 10 cm-Rohr 0.96° nach rechts, also

$$[\alpha]_D^{16^0} = + 75.7^0.$$

Der Ausfall dieses Versuches beweist, daß das bei gegen + 75° drehende Tannin mit dem nach anderer Methode dargestellten von gleichem Drehungswinkel die gleiche Elementarzusammensetzung hat, und zwar

C = 51.94%, bzw. 51.96%
H = 3.53%, bzw. 3.57%

Man wird ein solches Tannin zweckmäßig als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen, insbesondere zu Aufspaltversuchen verwenden müssen, um einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen.

Es liegen mir bereits einige Erfahrungen über Aufspaltversuche des Tannins vor. Über diese, sowie über einen neuerdings aus pflanzlichem Material von Vogtenberger und Foehr isolierten krystallisierenden Gerbstoff, das Eutannin, gedenke ich demnächst zu berichten.

Über die von anderer Seite vorgeschlagene Wertbestimmung des Tannins mit Hilfe von Formaldehyd habe ich mich eingehend in den Ber. d. d. Pharm. Ges. 1905, XV, S. 330 ausgesprochen und bewiesen, daß die vorgeschlagene Methode völlig unbrauchbar ist. Denn Formaldehyd reagiert nicht allein mit dem Tannin unter Bildung verschiedener Pro-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 30, 3065 [1897].

dukte, sondern auch mit seinen Begleitkörpern, wie Pyrogallol und Gallussäure und liefert deshalb Werte, die für die Beurteilung eines Tannins keine Bedeutung besitzen, ja sogar geeignet sind, zu einer günstigen und dabei doch falschen Beurteilung zu führen.

---

9. Über Caryophyllin.[1]

Vorläufige Mitteilung von **J. Herzog.**

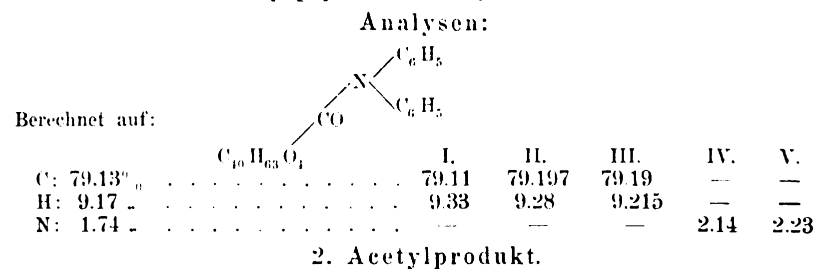
Die Veröffentlichung der Herren Meyer und Hönigschmid[2]) über das Caryophyllin veranlaßt mich zu der Mitteilung, daß ich ebenfalls seit längerem mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt bin. Meine Arbeit ist, ebenso wie die der genannten Herren, nicht abgeschlossen. Ich bin aber zur Veröffentlichung meiner bisherigen Resultate gezwungen, um mir das Recht der Mitarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Meyer und Hönigschmid schreiben dem Caryophyllin die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ zu. Es gelang mir, zunächst zwei Derivate herzustellen, ein Urethan und ein Acetylprodukt, welche die genannte Formel zu bestätigen scheinen.

1. Diphenylcarbaminsäure-Caryophyllinester (Urethan).

Eine Lösung von 1 g Caryophyllin, 1.2 g Diphenylharnstoffchlorid in 8 g Pyridin wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen eine Stunde in siedendem Wasser unter Rotfärbung erhitzt und hierauf das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine rötlich schmierige Masse ausschied. Diese wurde auf einem Tonteller getrocknet, dann zur Reinigung mit Kohle und Alkohol behandelt und schließlich mit siedendem Ligroin aufgenommen, aus dem sich das Urethan in prachtvollen Nadeln ausschied. Schmelzpunkt 137—138°. Es gelang mir, durch Verseifung im Bombenrohr eine Spaltung des Körpers in Caryophyllin und Diphenylamin vorzunehmen und somit das Produkt als ein einwandfreies Urethan des Caryophyllins festzustellen.

Analysen:



Berechnet auf: $C_{40}H_{63}O_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$

	Berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
C:	79.13 %	79.11	79.197	79.19	—	—
H:	9.17 „	9.33	9.28	9.215	—	—
N:	1.74 „	—	—	—	2.14	2.23

2. Acetylprodukt.

1 g Caryophyllin, 18 g Essigsäureanhydrid, 2 g Natriumacetat kochte ich 12 Stunden lang am Rückflußkühler. Ich wählte eine so lange Einwirkungszeit, weil Hjelt[3]) angibt, daß er ein bei 184° schmelzendes Produkt erhalten habe, weil ich dieses Produkt bei kürzerer Dauer des Prozesses nicht erhielt und durch längeres Kochen zu erlangen hoffte. Ich erhielt aber trotz dieser Zeitdauer ein (aus verdünntem Alkohol gut

[1]) Vgl. Ber. d. d. Pharm. Ges. 1905, XV, Heft 5, S. 121.
[2]) Monatshefte der Chemie 1905, S. 379.
[3]) Vgl. Ber. d. d. Chem. Ges. 13, S. 800.

krystallisierendes) Acetylprodukt, das sich bei 210° zu bräunen beginnt, bei 225° ganz geschmolzen ist. Die Analyse des Körpers spricht im Gegensatz zu dem Tetraacetyl-Caryophyllin der Herren Meyer und Hönigschmid für ein Diacetylprodukt der Formel $C_{40}H_{64}O_4$.

Berechnet:	I.	II.	III.
C: 76.22%	76.05	76.21	76.33
H: 9.91 „	9.68	9.65	9.855
O: — „	—	—	—

Obgleich ich somit durch die beiden geschilderten Derivate die Richtigkeit der Formel $C_{40}H_{64}O_4$ unterstützen könnte, weise ich auf folgenden, jedenfalls wichtigen Umstand hin, der es mir als durchaus möglich erscheinen läßt, daß dem Caryophyllin eine ganz andere Zusammensetzung zukommt: Die Herren Meyer nnd Hönigschmid schreiben in betreff der Reinigung des Caryophyllins: „Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, wobei immer neue, geringe Mengen einer amorphen Verunreinigung als schwerstlöslicher Anteil entfernt werden, erzielt man seidenglänzende Nadeln . . . .“ Ich konnte dieselbe Beobachtung machen und feststellen, daß sich das Caryophyllin durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol überhaupt nicht vollständig reinigen läßt. Die äußerlich weißen Nadeln ließen, mit kaltem Äther behandelt, stets einen nicht unbeträchtlichen braunen Rückstand. Und da die amorphe Verunreinigung wirklich den „schwerstlöslichen Anteil bildet“, bleibt bei der Reinigung des Caryophyllins gerade der reinste Körper in der Mutterlauge zurück. Das Produkt aus der Mutterlauge, also das reinste Produkt, zeigte aber nach der Elementaranalyse eine ganz andere Zusammensetzung.

Der Formel $C_{40}H_{64}O_4$ würden entsprechen 78.92 Proz. C und 10.53 Proz. H. Dieses Resultat erhielt ich, als ich das aus siedendem Alkohol gewonnene Produkt verbrannte, das noch nachweisbar die braune Verunreinigung enthielt. Dagegen ergab das Produkt aus den Mutterlaugen 75.7 Proz. C und 10.38 Proz. H. Dasselbe Resultat erhielt ich, als ich sehr vorsichtig ohne Überhitzen Caryophyllin im Vakuum sublimierte. (Als ich zum zweitenmal unvorsichtig überhitzte, erhielt ich wieder unter schwacher Zersetzung ein Produkt von 78.9 Proz. C.)

Auf diese eigentümlichen Verhältnisse aufmerksam geworden, bemühte ich mich, ein zweifellos reines, gleichmäßiges Caryophyllin herzustellen; bisher leider vergebens. Durch Behandeln des Stoffes mit kaltem Benzol, respektive Äther erhielt ich Produkte von wechselnder Zusammensetzung, immer aber solche mit einem weit geringeren C-Gehalt als 78.9 Proz. Ich bemerke, daß der kohlenstoffärmere Körper mir glatt und in guter Ausbeute das vorher beschriebene Urethan gab, sich auch durch besonders zarte Weiße auszeichnete, also wohl kein partielles Zersetzungsprodukt darstellt.

Obgleich die meisten dieser Analysen das Resultat

C . . . . . 75.6% C
H . . . . . 10.2 „ H

ergaben, möchte ich vorläufig eine neue Formel auch mit Vorbehalt wegen der wechselnden Resultate nicht aufstellen, will vor allem auf diese wichtige Tatsache hinweisen, und glaube, daß die Frage der Zu-

sammensetzung des Caryophyllins nur durch eine größere Anzahl einwandfreier Derivate gelöst werden kann. Mit der Darstellung solcher Derivate beschäftigt, sehe ich mich nunmehr veranlaßt, nachstehend die Beschreibung derselben, soweit sie feststeht, zu geben:

Mit Alkalien gibt das Caryophyllin schön krystallisierende, in H_2O unlösliche Salze.

I. Kaliumsalz.

Löst man das Caryophyllin in Äther auf und schüttelt diese Lösung mit KOH-Lauge, so scheidet sich sofort in Krystallen das Kaliumsalz des Caryophyllins aus. Dieses Salz läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren und soll zur Bestimmung des Kaliumgehaltes sowie zur organischen Elementaranalyse dienen. Wird es in Alkohol gelöst und gasförmige HCl in die Flüssigkeit geleitet, so scheidet sich KCl ab und Caryophyllin bleibt in der Lösung zurück. Vielleicht erweist sich diese Abscheidung zur Herstellung reinen Caryophyllins geeignet.

II. Baryumsalz.

Die ätherische Lösung des Caryophyllins, mit Barytwasser geschüttelt, scheidet ebenfalls sofort in Krystallen ein analoges Baryumsalz ab. Dieses krystallisiert aus Äthylalkohol, noch besser aus Methylalkohol, in kleinen, feinen Nadeln aus und soll denselben Zwecken wie das vorhergehende Präparat dienen.

III. Oxydationsprodukt.

Meyer und Hönigschmid schreiben: „Ebensowenig konnten mit Chromsäuregemisch .... Oxydationsprodukte in krystallisierter Form gewonnen werden.“ — Mir ist es gelungen, ein krystallisiertes Oxydationsprodukt darzustellen: Löst man 1 g Caryophyllin in 30 g Essigsäure auf, erhitzt das Gemisch auf 80° und schüttet allmählich 1 g CrO_3 hinzu, so findet unter heftiger Einwirkung eine Oxydation statt. Das Reaktionsprodukt wird in H_2O gegossen und die reichliche Abscheidung nach mehrstündigem Stehenlassen abfiltriert. Behandelt man das so gewonnene Pulver mit NaOH-Lauge, so löst sich ein Teil in der Lauge auf und wird auf Zusatz von Mineralsäuren als eine amorphe Säure abgeschieden, die vielleicht mit der von Mylius gefundenen Caryophyllinsäure identisch ist. Der zurückgebliebene Teil löst sich fast vollständig in H_2O auf. Und diese Lösung gibt mit salzsaurem Hydroxylamin ein schön krystallisierendes Oxim, mit Semikarbazid ein entsprechendes Semikarbazon. Ich halte es demnach für möglich, daß die Oxydation des Caryophyllins nur bis zu einem Keton respektive Aldehyd stattfindet, und daß die „Caryophyllinsäure“ ein Gemisch verschiedener Körper ist, worauf die amorphe Form der Säure wie ihre Salze auch hinweist. Daß Meyer und Hönigschmid durch Behandlung des amorphen Silbersalzes mit Jodmethyl zwei verschiedene Methylprodukte erhielten, würde ebenfalls dafür sprechen.

IV. Benzoylprodukt.

1 g Caryophyllin und 0.6 g Benzoesäureanhydrid wurden zwei Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte aus verdünntem Alkohol aus, bei 173° beginnt es zusammenzusickern, bei 185° ist es ohne Bräunung geschmolzen.

IV.

Arbeiten über die Darstellung galenischer Präparate.

10. Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten.[1]

Von J. Herzog.

Vortrag, gehalten in der deutschen Pharm. Gesellschaft am 6. April 1905.

I.

Veranlassung zu nachstehend geschilderten Versuchen gab ein Extraktionsapparat, welchen die Firma L. v. Bremen, Hamburg, dem hiesigen Pharmazeutischen Institut zur Prüfung übersandt hatte. Besagter Extraktionsapparat ist von Herrn Dr. W. Bruns, Elberfeld, konstruiert und ausführlich in der Apotheker-Zeitung, Nr. 91 des Jahrganges 1904, geschildert worden. Herr Dr. Bruns sagt in dieser Schilderung nach längeren theoretischen Ausführungen über den Druck in Flüssigkeiten, daß es ihm gelungen ist, einen Apparat herzustellen, dessen innerer Arbeitsraum leicht und kostenlos mit Hilfe der Wasserleitung unter den Druck zu setzen ist, welchen das Wasser in der Leitung besitzt, d. h. im Mittel 3 bis $3^1/_2$ Atmosphären. Der Apparat soll vermöge des so erzeugten Drucks besonders geeignet sein zur Extraktion von Vegetabilien, zur Lösung fester Stoffe und zum Auswaschen von Niederschlägen.

Von Herrn Professor Dr. Thoms beauftragt, die erbetene Prüfung des Apparates vorzunehmen, kam ich zu dem überraschenden Ergebnis, daß der Druck die Extraktion nicht vorteilhaft, sondern in den meisten Fällen recht ungünstig beeinflußt, indem er den Extraktgehalt der Auszüge nicht erhöht, sondern wesentlich vermindert, daß daher die Extraktionsmethoden unter Druck durchaus zu verwerfen sind.

Da dieses Ergebnis althergebrachten Anschauungen widerspricht und somit ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen dürfte, da ferner zum Vergleich der Resultate die übrigen Extraktionsmethoden von mir herangezogen werden mußten, halte ich es für angebracht, das Ergebnis meiner Untersuchungen zu veröffentlichen, um so in vergleichender Übersicht den Wert der hauptsächlichsten Extraktionsmethoden zu beleuchten.

„Die Bereitung der Extrakte — sagt Mohr in seinem trefflichen Lehrbuch der pharmazeutischen Technik — hat von jeher die praktischen Pharmazeuten viel beschäftigt und zu vielerlei Vorschlägen und Verbesserungen geführt." Die ersten maßgebenden theoretischen Grundsätze

[1] Vgl. Ber. d. d. Pharm. Ges. 1905, XV, Heft 4, S. 107.

über die Natur der Extrakte und die dadurch bedingte Herstellung derselben hat Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie (Band III, S. 553) zusammengestellt. Er betont hier vor allem, daß die Extrakte einen tiefgehenden Einfluß erleiden durch den Einfluß der Luft und durch zu hohe Temperaturen beim Eindampfen. Da diese Leitsätze stets in Geltung blieben, mußte das Bestreben der Pharmazeuten darauf gerichtet sein, möglichst unter Abschluß der Luft mit dem geringsten Quantum von Flüssigkeit die größte Ausbeute an Extraktivstoffen zu erhalten. Nur so konnte das Eindampfen verhindert oder doch auf das geringste Maß reduziert werden.

Die Bereitung der Extrakte fand zunächst statt durch das „Abkochen", respektive durch Infusion, Mazeration oder Digestion, worauf die Trennung des Auszuges von der Droge durch mehr oder weniger primitive Kräuterpressen geschah.

Die erste wichtige Neuerung, die damals ungeheures Aufsehen erregte, stammte vom Grafen Real, welcher die sogenannte „Realsche Presse" einführte. Dieser Apparat besteht bekanntlich aus einem Zylinder, der unten einen Abflußhahn trägt, und dessen Deckel mit einem Rohr verbunden ist, das so hoch wie möglich, oft durch drei Etagen geführt wird. Nachdem die Droge in den Zylinder gegeben war, wurde der ganze Apparat, auch das Rohr mit Flüssigkeit gefüllt, so daß die Droge während der Extraktion einem beträchtlichen Flüssigkeitsdruck (10 m des Rohres entsprechen ungefähr einer Atmosphäre) ausgesetzt blieb. Graf Real verfolgte bei der Konstruktion dieses Apparates vor allem die Absicht, durch den Druck ein vollständigeres Eindringen der Flüssigkeit in die Pflanzenteile und somit eine vollkommenere Extraktion zu erreichen. Diese Absicht ist ihm, wie wir nachher sehen werden, ganz und gar nicht geglückt. Trotzdem hat er mit seinem Apparat eine höchst wichtige Neuerung geschaffen, denn er hat hier zum erstenmal das Prinzip eingeführt, die Trennung des Auszuges von der Droge nicht durch „Abpressen", sondern durch „Verdrängung" mittels frischer, nachströmender Flüssigkeit herbeizuführen. Die Realsche Presse ist daher — und das muß ganz besonders hervorgehoben werden — der erste Verdrängungsapparat, der erste Perkolationsapparat, freilich mit Druckvorrichtung.

Die vielen Umstände, welche das bis zum Dach führende Rohr, die leicht entstehende Undichtigkeit des Apparates mit sich führten, ließen die Realsche Presse in der Praxis nie recht aufkommen. Es wurden deshalb manche Veränderungen, vermeintliche Verbesserungen publiziert. Ein Vorschlag z. B. ging dahin, eine Druckpumpe mit dem Deckel der Realschen Presse zu verbinden und so Luft über der Flüssigkeit zusammenzupressen. (Dieser Apparat war gewissermaßen ein Vorläufer des von Herrn Dr. Bruns konstruierten, es war ein Luftdruckapparat, gegenüber dem Wasserdruckapparat des Herrn Dr. Bruns.)

Viel bekannter wurde die sogenannte Romershausensche Luftpresse, deren Prinzip darin bestand, daß der Auszug mit Hilfe eines Vakuums von der Droge abgesaugt wurde. — Ich möchte an dieser Stelle einschalten, daß ich, ohne von der Konstruktion des alten Romershausen eine Ahnung zu haben, auch auf den Gedanken des Vakuums verfiel, mir viel von diesem Hilfsmittel versprach und einen entsprechenden Apparat

baute. Die Resultate, die ich erhielt, waren freilich kläglich, denn ich konnte mit einer guten Wasserstrahlpumpe nicht soviel Flüssigkeit abziehen, als die schlechteste Kräuterpresse liefert. Denselben Mißerfolg hatte ich, als ich mittels einer starken Radfahrpumpe einen Luftdruckapparat konstruierte und in einem Zylinder, der mit der Droge und dem Menstruum fast angefüllt war, die Luft zusammenpreßte. Erst später, als ich mich mit der Materie eingehender beschäftigte und die alte, darüber vorhandene Literatur durchlas, sah ich zu meinem Erstaunen, daß „alles schon dagewesen".

Etwa im Jahre 1833 nahmen französische Pharmazeuten den von Real eingeführten Gedanken mit großem Eifer und Lebhaftigkeit auf. Boullay, Robiquet, Boutron usw. arbeiteten entsprechende Konstruktionen aus. Sie nahmen einfach das Realsche Rohr fort, ließen im allgemeinen den Zylinder bestehen und schafften so primitive Perkolationsapparate.

Boullay war auch derjenige, welcher die Bezeichnung „Methode de Deplacement" einführte und so der „Verdrängungsmethode" den äußerst prägnanten Namen gab. Jedenfalls war das Perkolationsverfahren damals bereits soweit ausgearbeitet, daß Mohr (wieder in seinem Lehrbuch der pharmazeutischen Technik, S. 107) ernsthaft die Vorteile der „Verdrängung" gegenüber der Methode des „Auspressens" diskutierte. Er kommt freilich noch zu dem Schluß, „daß das Auspressen mit zweckmäßig konstruierten Vorrichtungen vor jeder Art der Verdrängung durch Flüssigkeiten den Vorzug verdient".

Das Urteil des praktischen Mannes wäre wohl wesentlich anders ausgefallen, wenn das Perkolationsverfahren schon damals auf der Höhe gestanden hätte, auf die es die Amerikaner heute gestellt haben. Die Amerikaner haben die Pläne der französischen Pharmazeuten aufgenommen und nur wenige, aber sehr wichtige Veränderungen eingeführt: Sie haben eine bestimmte konische Form für den Apparat, eine feine Pulverisierung der Droge und ein langsames, in der Zeitfolge genau bestimmtes Abtropfen des Auszuges vorgeschrieben, respektive anempfohlen. Die Folgen dieser unscheinbaren Verbesserungen sind so wesentliche, daß, wie auch meine nunmehr folgenden Versuche zeigen, das Perkolationsverfahren wohl das der Zukunft genannt werden kann. — Ich bemerke dabei, daß ich bei den folgenden Extraktionen selbstverständlich bemüht war, alle störenden Nebenbedingungen fernzuhalten. Bei den Parallelversuchen wechselten allein die Methoden, während die Länge der Einwirkungszeit, die herrschende Temperatur, die angewandten Drogen ebenso wie die verwendeten Flüssigkeiten dieselben blieben.

Bei meinem ersten Versuch stellte ich das Extraktionsverfahren unter Druck nach Dr. Bruns in Parallele mit der einfachen Mazeration.

I. Versuch.

Es wurden zweimal 500 g Rad. gentian. gr. mod. pulver. mit je 750 g Spirit. dil. angerieben und die erste Portion im Druckapparat, die zweite in einer einfachen Flasche 24 Stunden stehen gelassen. Hieraufwurde zunächst die Flüssigkeit im Druckzylinder durch die sehr praktische Preß-

vorrichtung des Apparates herausgetrieben, dann nach Reinigung des Zylinders die zweite durch Mazeration erhaltene Portion hineingegeben und durch dieselbe Preßvorrichtung abgepreßt. Es waren somit die beiden Portionen ganz gleich behandelt, nur daß die eine unter dem Überdruck von 3 Atmosphären, die andere unter normalem Luftdruck gestanden hatte. Das Ergebnis für den Druckapparat war ein sehr ungünstiges:

Ia: Im Druckapparat 500 g Rad. gent. gr. pulv. mit 750 g Spirit. dil. 24 Stunden unter 3 Atmosphären Druck stehen gelassen und durch den Druckapparat abgepreßt.

Filtrat	445.0
Spezif. Gewicht	0.957
Trockenextrakt	77.0

Ib: Einfache Mazeration von 500 g Rad. gentian. mit 750 g Spirit. dilut. Ebenfalls 24 Stunden Einwirkungszeit. Dann ebenso abgepreßt wie bei Ia.

Filtrat	438.0
Spezif. Gewicht	0.964
Trockenextrakt	82.0

Bei dem Versuch Ia resultierte also ein Trockenrückstand von 77.0, bei Versuch Ib ein solcher von 82.0. Das heißt, der Druck von $3^1/_2$ Atmosphären hatte eine Einbuße von ca. 6 Proz. erzielt, und die Mazeration in der einfachen Flasche hatte ein um soviel besseres Resultat herbeigeführt, als die Extraktion in dem Brunsschen Druckapparat.

II. Versuch.

Schon der historischen Kuriosität wegen und dann auch, weil dieses Verfahren am ehesten vor Täuschungen schützt, konstruierte ich eine Realsche Presse, indem ich im Keller des Pharmazeutischen Institutes einen Scheidetrichter auf eine feste Grundlage stellte und die obere Mündung des Scheidetrichters mit einem Rohr verband, das 15 m in die Höhe führte. Daneben stellte ich einen einfachen Perkolator auf. In jeden Apparat füllte ich in geeigneter Weise 750 g Rad. gentian. und 1950 g Spirit. dilut. Durch ein Manometer überzeugte ich mich, daß im Innern der Realschen Presse, also des Scheidetrichters, ein Druck von $1^1/_2$ Atmosphären herrschte. Nach 6 Tagen ließ ich gleichmäßig die Auszüge abtropfen und erhielt wieder Zahlen, die das Ergebnis des Versuches I vollauf bestätigten:

IIa. 750 g Rad. Gentian. mit 1950 g Spirit. dilut. im Perkolator unter Druck von $1^1/_2$ Atmosphären 6 Tage behandelt.

Filtrat	980.0
Spezif. Gewicht	0.949
Trockenextrakt	165.0

IIb: Im Perkolator ohne Druck ebenfalls 750 g Rad. Gentian. mit 1950 g Spirit. dil. 6 Tage behandelt.

Filtrat	995.0
Spezif. Gewicht	0.971
Trockenextrakt	193.0

Ich möchte bemerken, daß das Resultat für die Realsche Presse hier ein besonders ungünstiges ist und daß der Druck um so ungünstiger zu wirken scheint, je länger die Einwirkung stattfindet.

III. Versuch.

Im dritten Versuch habe ich die Extraktion unter Druck, die einfache Mazeration mit darauffolgendem Abpressen, und die Perkolation in Parallele gestellt:

IIIa: In einfacher Flasche 750 g Rad. Gentian. mit 1950 g Spirit. dil. 4 Tage mazeriert und dann mit einer Differential-Hebelpresse abgepreßt.

Filtrat	1530.0
Spezif. Gewicht	0.931
Trockenextrakt	174.0

IIIb: Im Brunsschen Druckapparat 750 g Rad. Gentian. mit 1950 g Spirit. dil. 4 Tage behandelt, dann mit Wasserdruck abgepreßt.

Filtrat	1415.0
Spezif. Gewicht	0.922
Trockenextrakt	153.0

IIIc: Im Perkolator ebenfalls 750 g Rad. gentian. mit 1950 g Spirit. dilut. 4 Tage behandelt.

Filtrat	1005.0
Spezif. Gewicht	0.958
Trockenextrakt	185.0

Die aus diesem Versuch resultierenden Zahlen erscheinen mir zur Beurteilung der Extraktionsmethoden sehr wichtig. Zunächst beleuchten sie wieder die Unbrauchbarkeit des Extraktionsverfahrens unter Druck. Ferner gestatten sie einen Vergleich zwischen der Mazeration, verbunden mit darauffolgendem Abpressen, und der Perkolation. Bei letzterer hatte ich ein Filtrat von 1005 g erhalten, bei der Mazeration dank der guten Presse ein Filtrat von 1530 g. Aber die durch Verdrängung gewonnenen 1005 g Filtrat enthielten den größten Trockenrückstand und eine größere Extraktmenge als die durch Abpressen gewonnenen 1530 g! Zunächst erscheint dieses Resultat so überraschend, daß fast ein Irrtum in der Versuchsreihe angenommen werden muß. Bei näherem Überlegen aber leuchtet der Grund dieses Ergebnisses und damit die im allgemeinen große Überlegenheit der Perkolation vor der Mazeration ein. Bei letzterer geben die Pflanzenteile nach Lösungsvorgängen durch Diffusion allmählich ihre Extraktivstoffe an die umgebende Flüssigkeit ab. Würde diese Lösung und Diffusion vollständig vor sich gehen, so würde die in den Vegetabilien zurückbleibende Flüssigkeit noch immer denselben Extraktgehalt besitzen als der abgepreßte Auszug. Da aber diese Auslaugung bei der relativ kurzen Einwirkungszeit nie vollständig geschieht, so bleibt gerade der stärkste Auszug in den pflanzlichen Zellen zurück. Von der Richtigkeit dieser Behauptung kann man sich leicht überzeugen, wenn man genau den Preßvorgang beobachtet: Der Auszug wird nämlich um so dunkler, je mehr man die Presse anzuziehen gezwungen ist.

Bei der oben beschriebenen Mazeration hatte ich von den 1950 g angewandter Flüssigkeit 1530 g wieder gewonnen, 420 g waren also verloren gegangen. Diese verlorenen 420 g hatten aber den relativ größten Extraktivgehalt besessen und zurückbehalten! — Anders bei der Perkolation. Während des Stehens sinken die stärker gesättigten Flüssigkeitsschichten herunter, je höher nach oben, je schwächer sind die Auszüge, und über der Droge lagert noch eine Schicht fast unverbrauchter Flüssigkeit. — Wird durch Öffnen des Hahns die „Verdrängung" eingeleitet, so sinken die Schichten des schwächeren Auszugs und schließlich die unverbrauchte Flüssigkeit auf die schon zum Teil ausgelaugte Droge und führen so eine immer stärkere Erschöpfung herbei. Das Extrahieren bleibt hier also nicht bei einem gewissen Grade stehen, sondern geht theoretisch bis zur vollständigen Erschöpfung fort.

Bei der Perkolation des Versuchs IIIc hatte ich 4950 g Flüssigkeit angewendet, 1005 g zurückerhalten, also 945 g in der Droge zurückgelassen. Aber diese verlorenen 945 g bildeten nur noch einen schwachen Auszug, der größte Teil des Extraktgehaltes war in der abgetropften Flüssigkeit gewonnen worden. Die Perkolation hatte also erstens den relativ konzentriertesten Auszug, zweitens die absolut größte Extraktmenge ergeben!

Es erhellt aus diesen und ähnlichen Versuchen, daß die Perkolationsmethode in ihrem großen Wert gerade zur Bereitung von Tinkturen noch immer unterschätzt wird. Sie birgt freilich den Nachteil, daß zuletzt ein recht beträchtliches Quantum von Menstruum in der Droge zurückbleibt. Aber hier kann ergänzend die Preße eingreifen. — Ferner wird gegen die durch Perkolation erhaltenen Tinkturen eingewendet, daß sie sehr zum „Absetzen" neigen. Aber diese Eigenschaft kommt erstens allen Tinkturen zu, so daß ein „mehr" oder „weniger" sich schwer nachweisen läßt, zweitens würde das stärkere Absetzen der durch Perkolation gewonnenen Tinkturen nur beweisen, daß sie gehaltreicher und deshalb besonders vor Temperaturschwankungen zu hüten sind. — Daß endlich gewisse, sehr voluminöse Stoffe sich zur Perkolation nicht eignen, ist schon vielfach ausgesprochen und soll auch von mir nicht in Abrede gestellt werden.

Ich möchte noch bemerken, daß die Technik die immensen Vorteile der Verdrängungsmethode gegenüber der Methode des Abpressens längst erkannt hat. In der Zuckerrübenindustrie z. B. wurden früher die Rüben fein gemahlen, worauf das Abpressen des Saftes durch hydraulische Pressen, Walzen, respektive Zentrifugen geschah. Trotzdem hier Preßvorrichtungen in einer Kostspieligkeit und Vollendung vorlagen, wie sie die pharmazeutische Technik im allgemeinen nicht kennt, resultierte noch immer ein Verlust an Zuckersaft in den Preßrückständen. Deshalb geschieht jetzt die Extraktion in den sogenannten Diffusionsbatterien. Eine solche Batterie besteht aus vier Gefäßen, die zunächst mit frischen Rübenschnitzeln gefüllt werden, Diese Schnitzel werden einmal mit Wasser ausgezogen, worauf der Auszug auf frische Schnitzel geleitet wird. Dann wird frisches Wasser in das erste Gefäß gegeben und der so gewonnene schwächere Auszug in das zweite, dritte, vierte Gefäß geleitet. Diese Prozedur wird fortgesetzt, bis die Schnitzel im ersten Gefäß vollständig ausgelaugt sind, worauf dieses Gefäß geleert, mit frischen Schnitzeln gefüllt und an die vierte Stelle der Batterie gesetzt wird. Indem so ein perpetuierlicher Kreislauf innerhalb der Batterie sich abspielt, werden zwei immense Vorteile erreicht: I. Die Auslaugung der Schnitzel ist eine vollständige, II. die gewonnenen Auszüge haben die größtmöglichste Konzentration.

Ich meine nun, daß dieses Beispiel einer Industrie, die darauf angewiesen ist, den letzten Rest von Zucker aus den Rüben herauszuholen, auch für pharmazeutische Kreise großes Interesse haben könnte. Der einzelne Apotheker arbeitet nur mit kleinen Mengen und bleibt auf den Perkolator angewiesen. Hingegen die pharmazeutische Großindustrie, die recht respektable Quantitäten verarbeitet, kann zwar Diffusionsbatterien nicht aufstellen, findet aber einen entsprechenden Ersatz in der sogenannten Reperkolation, die der um den Ausbau der Verdrängungsmethode hochverdiente Dr. E. R. Squibb vorgeschlagen hat.

Die Reperkolation soll darin bestehen, daß mehrere Perkolatoren zur Bereitung desselben Extraktes aufgestellt werden, daß die Droge im ersten Gefäß vollständig erschöpft wird, worauf die schwächeren Auszüge zur Extraktion in den weiteren Perkolatoren verwendet werden. Die Ähnlichkeit des Diffusionsverfahrens mit der Reperkolation liegt auf der Hand. Auch hier verbindet sich die Konzentration der Auszüge mit der vollständigen Erschöpfung der Droge, und große Mengen von Extraktstoffen werden gewonnen, die beim Abpressen einfach verloren gehen.

Bei den drei bisher von mir angeführten Versuchen hatte ich Enzianpulver in Arbeit genommen. Die Beurteilung der erhaltenen Auszüge geschah zunächst nach dem spezifischen Gewicht, das für die Konzentration des Auszugs allein schon beweiskräftig ist, und ferner durch die Feststellung des Gehaltes an Trockenextrakt. Dieses Extrakt erhielt ich, indem ich die Auszüge einfach so lange unter Umrühren eindampfte, bis der Rückstand nach dem Erkalten im Exsikkator „knochentrocken" war. Einem etwaigen Einwand, daß der Begriff Trockenextrakt doch ein zu allgemeiner ist, daß solche Extrakte doch mehr oder weniger Wasser enthalten, könnte ich unter anderem mit dem Hinweis auf die spezifischen Gewichte begegnen. Immerhin habe ich, um jeden Zweifel zu zerstreuen, eine Extraktion von Rhizom. Hydrast. vorgenommen, in den erhaltenen Auszügen das Hydrastin isoliert und so eine exakt chemische Bestimmung vorgenommen.

IV. Versuch.

IVa: Im Perkolator 500 g Rhizom. Hydrast. mit 750 g Spirit. dilut. behandelt, d. h. nach 24stündigem Stehen langsam abtropfen lassen.

Filtrat 260.0.

Farbe fast schwarz.

15 g des Filtrats ergaben 0.21 g Hydrastin.

IVb: Im Apparat des Herrn Dr. Bruns 500 g Rhizom. Hydrast. ebenfalls mit 750 g Spirit. dilut. behandelt und abgepreßt, nachdem die Flüssigkeit des Perkolators abgetropft war.

Filtrat 395 g.

Farbe viel heller, höchstens dunkelbraun.

15 g des Filtrats ergaben 0.115 g Hydrastin.

Nachdem so in den bisher angeführten Fällen der schädigende Einfluß des Druckes nachgewiesen war, drängte sich die Frage auf, wie dieser Einfluß zu erklären ist. Ich möchte diese Frage endgültig nicht beantworten, habe aber zur Aufklärung besondere Versuche vorgenommen und möchte auf Grund dieser Versuche wenigstens meine Meinung äußern:

Zunächst handelt es sich darum, festzustellen, ob der schädigende Einfluß des Druckes sich auch beim Lösen fester Substanzen äußert, oder ob er sich nur auf die Extraktion von Vegetabilien beschränkt. Zu diesem Zweck habe ich die Lösung von Succ. liquirit. und Gummi arabicum einerseits in dem Apparat des Herrn Bruns, andrerseits in einer einfachen Flasche vorgenommen. So exakt wie bei der Extraktion der Vegetabilien lassen sich hier die Versuche nicht anstellen, da die wichtige Zerkleinerung der Stücke sich nicht so gleichmäßig vornehmen läßt. Jedenfalls habe ich bei meinen Versuchen kennen gelernt, daß die Lösung im Druckapparat etwas schneller vor sich ging. Der Vorteil war bei weitem nicht so groß,

wie Herr Dr. Bruns behauptet, Gummi arabicum z. B. löst sich im Druckapparat nicht in 5 Stunden, immerhin war ein geringer Vorteil bemerkbar. Und damit ist bewiesen, daß der vorhin geschilderte schädigende Einfluß des Druckes seine Ursache in der Pflanzenfaser, der Pflanzenzelle hat.

Fest steht zunächst, daß eine gute Extraktion bedingt wird von dem vollständigen Durchtränken der Droge durch das Menstruum. Denn die Flüssigkeit kann nur die Stoffe lösen, zu denen sie wirklich Zutritt erhält. Deshalb spitzt sich die Untersuchung auf die Frage zu, wie der Druck das Durchtränken der Droge beeinflußt. Mohr äußert sich schon sehr skeptisch über das Extraktionsverfahren unter Druck. Er sagt, daß der starke äußere Druck der Flüssigkeit seinen ebenso starken Gegendruck findet im Inneren der Pflanzenfasern, daß diese Kräfte sich demnach das Gleichgewicht halten. Das ist zweifellos richtig. Ich möchte aber behaupten, daß dieser Fall noch der günstigste ist und nur eintritt, wenn die Pflanzenfasern schon vor Eintritt des Druckes bereits das Menstruum aufgenommen haben. Ich habe z. B. Rad. Gentian. (grob gepulvert) mit Wasser behandelt und dabei gesehen, daß hier eine viel größere Menge Flüssigkeit nötig war als in den früheren Versuchen. Während Rad. Gentian., mit der anderthalbfachen Menge Spirit. dil. behandelt, ein Gemisch ergab, bei dem noch viel Flüssigkeit über der Wurzel stand, braucht das Pulver mehr als das vierfache Gewicht an Wasser, um überhaupt naß zu bleiben. Mit solcher Vehemenz wird das Wasser wie von einem Schwamm sofort aufgenommen. Daß in diesem Fall der Druck nicht mehr schädigend wirken konnte, war von vornherein anzunehmen und zeigte sich auch tatsächlich. Denn als ich wieder zwei Portionen von je 200 g Enzianpulver mit 900 g Wasser ansetzte und die eine Portion im Druckapparat, die andere durch einfache Mazeration 24 Stunden behandelte, war das spezifische Gewicht der erhaltenen Auszüge fast gleich. Der mit Druck behandelte Auszug hatte das spezifische Gewicht 1.029, der ohne Druck erhaltene das Gewicht 1.0294. Wohl liegt auch hier der Vorteil auf seiten des ohne Druck erhaltenen Auszugs. Der Vorteil ist aber so gering, daß er vielleicht einem Zufall zuzuschreiben ist. — Dieser Fall also, bei dem die Flüssigkeit sofort in die Pflanzenfasern eintritt, der Fall, der wahrscheinlich stets bei Behandlung mit Wasser eintritt, scheint mir noch der günstigste zu sein. Hier schafft der Druck wenigstens keinen Schaden. — Anders aber bei der Extraktion mit Spiritus. Hier durchtränkt die Flüssigkeit nicht so schnell die Droge. Daher werden wahrscheinlich durch den Druck die noch trocken gebliebenen Fasern komprimiert. Und die Kompression kann nur schädigend wirken. Denn erstens wird die Luft in den Fasern ebenfalls komprimiert und gestattet der Flüssigkeit keinen Eintritt, zweitens wird die zusammengedrückte Faser undurchdringlicher für das Menstruum als die lockere Faser. Daraus geht meiner Meinung nach hervor, daß das Druckverfahren unter Umständen nicht die Flüssigkeiten in die Pflanzenfasern hineintreibt, sondern im Gegenteil ein Eindringen verhindert, indem es die Fasern komprimiert und ebenso die Luft in den Fasern.

Noch auf einen äußeren wesentlichen Nachteil der Extraktionsmethode unter Druck gegenüber der Mazeration möchte ich aufmerksam machen.

Bei der Mazeration kann und soll ein häufiges Umschütteln des Gefäßes stattfinden. Und jeder praktische Apotheker weiß, wie wesentlich dieser Umstand ist, wie viel schneller die Tinkturen den vorgeschriebenen Gehalt bekommen, wenn sie häufig umgeschüttelt werden. Bei der Methode unter Druck steht aber die ganze Flüssigkeit bewegungslos da, ein Umstand, der um so empfindlicher ins Gewicht fällt, je höher die Flüssigkeitssäule über der Droge ist. — Daß aber das „Umschütteln" nicht den einzigen Grund für die Vorzüge der Mazeration bildet, erhellt aus meinem Versuch mit der Realschen Presse. Hier standen nebeneinander zwei Perkolatoren, in beiden fand naturgemäß kein Umschütteln statt, der schädigende Einfluß auf der einen Seite kann daher einzig und allein in der spezifischen Wirkung des Druckes gesucht werden.

Ich möchte nunmehr meine Ausführungen schließen, indem ich die Resultate meiner Versuche in den zwei folgenden Sätzen zusammenfasse:

I. Die Extraktionsmethode unter Druck schafft nie Vorteile, in den meisten Fällen aber Nachteile. Es erscheint daher an der Zeit, daß die Bewertung der Realschen Presse, wie sie noch häufig stattfindet, modifiziert wird, und daß die Bestrebungen aufhören, Extraktionen unter Druck vorzunehmen.

II. Bei der Gewinnung von Tinkturen und Extrakten ist eine der wichtigsten Fragen die der Trennung des Auszugs von der Droge. Diese Trennung kann durch „Abpressen" oder „Verdrängen" geschehen. Ich glaube, daß die Pharmazeuten sich immer mehr der Verdrängungsmethode zuwenden werden.

II.[1]

Indem ich zunächst meiner Freude darüber Ausdruck gebe, daß der Gegenstand meines Vortrags ein solches Interesse gefunden hat, erlaube ich mir nunmehr, auf die einzelnen Fragen respektive Einwände zu antworten:

Zunächst widersprach Herr Dr. Katz, Leipzig, der von mir ausgesprochenen Behauptung, daß Arnikablüten und Rhabarber sich für die Perkolation nicht eignen. Ich erwidere darauf, daß meine diesbezügliche Meinung nicht vereinzelt dasteht. E. Dieterich, Helfenberg, doch ein anerkannter Praktiker auf diesem Gebiete, sagt in der „Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie"[2]): „Beispielsweise sind Akonitwurzel, Chinarinden, Mutterkorn höchst geeignet, Arnikablätter, Orangeschalen, narkotische Kräuter, namentlich Digitalis sehr ungeeignet für die Perkolation." — Ferner brachte Dr. Hoffmann, ein deutscher Apotheker, der lange Jahre in New-York die Redaktion der „Pharmazeut. Rundschau" geleitet und somit Gelegenheit gehabt hat, die Perkolation an Ort und Stelle zu studieren, einen längeren Aufsatz über diesen Gegenstand in der „Pharmazeut. Centralhalle".[3]) Herr Dr. Hoffmann sagt hier: „Arnikablüten, Pomeranzenschalen, Rhabarber, Colombo, viele Blätter und ähnliche schleimhaltige und aufquellende Substanzen eignen sich nicht für die Perkolation." — Trotzdem

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. Pharm. Ges. 1905, XV, Heft 5, S. 155.
[2]) I. Auflage, Bd. IV, S. 157.
[3]) Pharmazeut. Centralhalle 1884, S. 299.

glaube ich nicht, daß zwischen Herrn Dr. Katz und mir ein unüberbrückbarer Gegensatz in dieser Frage besteht. Herr Dr. Katz spricht einerseits von einer spirituösen, homöopathischen Rhabarbertinktur, während wir an die offizinelle, d. h. wässerige oder weinige denken. Andrerseits gibt Herr Dr. Katz für die Perkolation der Arnikablüten ein neues Verfahren an, indem er empfiehlt, die Droge vor der Perkolation mit Alkohol zu zerstampfen. Wenn dieses Verfahren sich bewährt, woran ich zu zweifeln keinen Anlaß habe, so bedeutet die Angabe des Herrn Dr. Katz einen Hinweis für diejenigen, die auch Arnikatinktur durch Perkolation gewinnen wollen. — Herr Dr. Katz weist ferner darauf hin, daß die Auszüge am konzentriertesten werden, wenn die Droge vor der Perkolation nur befeuchtet und nicht vollständig aufgeweicht wird. Ich kann diese seltsame Tatsache nur bestätigen. Die Amerikaner haben schon diese Erscheinung gewürdigt und für die einzelnen Drogen die geeignetste Menge der Anfeuchtungsflüssigkeit genau ermittelt. Auch unsere Pharmakopöe trägt diesem Umstand Rechnung, indem sie zur Bereitung der offizinellen Fluidextrakte die Befeuchtung der Droge mit dem dritten Teil ihres Gewichtes an Flüssigkeit vorschreibt. Die Vorschrift zur Bereitung von Extr. hydrast. canad. fluid. lautet z. B., daß 1000 g Rhizom. hydrast. mit 350 g verdünntem Spiritus benetzt werden sollen. Ich war auch der Meinung, daß der Auszug nur gewinnen kann, wenn die Droge vor der Perkolation vollständig aufgeweicht wird, und statt 350 g nahm ich 600 g. Die Folge war, daß ich ein schwächeres Extrakt erhielt, und dieses noch in geringerer Menge! — Schließlich fragte auch Herr Dr. Katz an, wie ich mich zu der Behauptung des Herrn Dr. Bruns verhalte, daß die trübenden Bestandteile durch den Überdruck schnell zu Boden sinken. Ich kann nur sagen, daß die mit dem Druckapparat gewonnenen Auszüge tatsächlich sehr klar, fast blank sind. Ob aber dieser Umstand dem Druck oder der sehr guten Filtriervorrichtung des Apparates zuzuschreiben ist, das vermag ich nicht zu entscheiden. — Ich wende mich nun zu Herrn Dr. Beysen: Herr Dr. Beysen regt an, daß bei schwer zu erschöpfenden Drogen der Perkolation eine festbestimmte Grenze gesetzt wird. Ich bin eigentlich der Meinung, daß diese Bestimmung des Grenzpunktes dem Apotheker ruhig überlassen werden kann und soll. Er wird die Erschöpfung der Droge je nach dem Charakter derselben konstatieren, und zwar durch den Geruch-, respektive Geschmacksinn, eventuell durch die Farbe, den Verdampfungsrückstand oder, wenn irgend möglich, durch die allgemeinen Alkaloidreaktionen. — Herr Dr. Beysen bezweifelte im übrigen die Richtigkeit meiner Behauptung, daß bei der gewöhnlichen Mazeration der stärkste Auszug in der Droge zurückbleibt, daß der Auszug um so dunkler abfließt, je mehr man die Presse anzuziehen gezwungen ist. Ich gebe zu, daß diese Tatsache nicht vorkommen dürfte, daß sie aber nur vermieden wird, wenn eine sehr lange Einwirkung oder ein sehr häufiges Umschütteln stattfindet. Die Pharmakopöe schreibt für die Bereitung der Tinkturen vor: „Eine Woche stehen lassen bei wiederholtem Umschütteln.“ — Ja, was heißt das, „wiederholtes Umschütteln“? Geschieht dieses Schütteln täglich drei- bis viermal, so ist die Extraktion schon vor Ablauf einer Woche beendet, geschieht es aber höchstens einmal täglich — und das ist doch die ge-

wöhnliche Praxis des Apothekers —, so tritt nach meinen Erfahrungen der geschilderte Zustand der unvollständigen Extraktion ein. Die praktischen Apotheker treten auch im allgemeinen meiner Ansicht bei, indem sie die Tinkturen frühzeitig „ansetzen" und solange als möglich, oft wochenlang stehen lassen. —

Herr Apotheker Scheinert berichtete in dankenswerter Weise über seine Erfahrungen betreffend die Perkolation. Er lobte zwar die Verdrängungsmethode an sich, hatte aber um so mehr an den Fluidextrakten auszusetzen. Soweit wie Herr Scheinert gehe ich nicht. Ich verweise in dieser Beziehung wieder auf folgende Bemerkung von Dieterich, Helfenberg in der „Real-Enzyklopädie": „Der Verbrauch an Fluidextrakten in Amerika ist in starker Zunahme. Die vorige Pharmakopöe führte 34 feste, 46 Fluidextrakte an, die jetzige 43 feste und 79 Fluidextrakte. Also eine Zunahme der letzteren um 53 Proz. Bei uns verschwinden die alten Extrakte immer mehr, und die jüngste Ausgabe der Pharmakopöe reduzierte ihre Anzahl von 56 auf 29, also fast auf die Hälfte." — Ich glaube, glänzender als durch diese statistische Aufzählung kann die aufsteigende Linie der Fluidextrakte und das Absterben der alten Extrakte gar nicht geschildert werden. Diese Aufstellung beweist besser als weite Lobeserhebungen den Wert, der in den Fluidextrakten als brauchbaren Präparaten steckt! — Freilich gebe ich zu, daß diese Fluida noch nicht auf der Höhe stehen, daß viele wirklich zu konzentriert sind und durch „Absetzen ungleichmäßig werden. Hier können vielleicht bessere Vorschriften, sorgfältig ausgeprobte menstrua Besserung schaffen. Und auch mir scheint hier ein dankenswertes Gebiet gegeben für die Weiterarbeit der praktischen Apotheker.

Herrn Apotheker Leuchter erwidere ich, daß sein Vorschlag, nicht fertigen Spirit. dilut. auf die Droge zu geben, sondern eventuell erst Spiritus und dann Wasser einwirken zu lassen, in einzelnen Fällen zu guten Resultaten führen könnte. Doch müßten hier erst exakte Versuche die Folgen erweisen.

Die Bemerkung des Herrn Apotheker Wobbe, daß die Reperkolation in die englische Pharmakopöe aufgenommen ist, hat mich sehr interessiert. Ich ersah daraus, daß mein Vorschlag schon in die Wirklichkeit umgesetzt ist. — Erweitern möchte ich übrigens die Bemerkung des Herrn Wobbe betreffend die nach unten konisch verjüngte Form des Perkolators. Diese Form ist von den Amerikanern herübergenommen aus der Praxis der Zuckerfabriken. Bei dieser Fabrikation findet auch ein Verdrängungsprozeß statt, der hier das „Decken" genannt wird und darin besteht, daß die noch unreinen Zuckerkrystalle in die bekannte Zuckerhutform gegeben und der anhaftende braune Melassesaft durch heraufgegossenen Zuckersirup verdrängt wird.

Man hat nun die Bemerkung gemacht, daß bei der zylindrischen Form braune Streifen leicht an den Wandungen zurückbleiben, und daß diese Streifen am stärksten am unteren Teil des Zylinders haften. Dieser Mißstand fällt bei der konisch nach unten verjüngten Form fort, hier geht die Verdrängung am schnellsten und glattesten vor sich. Und so war auch die Form für die pharmazeutischen Perkolatoren gegeben. — Es

läßt sich übrigens vielleicht eine Erklärung für diese Verhältnisse geben: Die Verdrängung geschieht doch dann am vollständigsten, wenn die gesamte Flüssigkeit durch die gesamte feste Masse sickert. Stelle ich mir etwa eine nach oben konisch verjüngte Form vor, also einen Zuckerhut, der auf seiner breiten Basis ruht, so wird die Flüssigkeit, aus der engen Röhre heruntertropfend, durch die Mitte abfließen, ohne die Massen am Rande zu berühren. Ähnlich, wenn auch besser, spielt sich der Vorgang bei der zylindrischen Form ab. Die konisch nach unten verjüngte Form aber bürgt am ehesten dafür, daß die gesamte Flüssigkeit durch die gesamte Drogenmasse hindurchfließt.

Herr Apotheker Lefeld berichtet, daß nach seiner Erfahrung die durch Perkolation gewonnenen Tinkturen, frisch bereitet, sehr konzentriert sind, daß sie aber so stark absetzen, daß nach einiger Zeit ihr Extraktgehalt nicht stärker ist als derjenige der offizinellen Präparate. Herr Lefeld zieht daraus den Schluß, daß demnach die Tinkturen besser gleich durch Mazeration gewonnen werden. Ich möchte dem entgegenhalten, daß nach meiner Erfahrung dieses Absetzen nicht so allgemein und reichlich erfolgt. Aber sollte es selbst der Fall sein, so würde ich es vielleicht für angebracht halten, Vorschriften auszuarbeiten, die eine Perkolation mit geringeren Mengen von Drogen vorsehen. Ich möchte mir nämlich erlauben, nochmals auf den wichtigen Punkt hinzuweisen, daß bei der Mazeration fast der zehnte Teil der Drogen ungenutzt verloren geht. Setze ich z. B. 10 kg Baldriantinktur an, wozu 2 kg Baldrianwurzel gehören, so behält die Droge nach dem Pressen etwa 40 Proz. Flüssigkeit zurück. Es gehen hier also 800 g frische Baldriantinktur verloren. Bearbeite ich aber dieselbe Menge im Perkolator, so habe ich nicht 800 g Tinktur, sondern nur 800 g verdünnten Spiritus eingebüßt. Die durch Perkolation gewonnene Tinktur ist also fast um $^1/_{10}$ an Extraktstoffen reicher. Diesen Tatsachen gegenüber gibt es meiner Meinung nach nur zwei Möglichkeiten: Entweder man stellt die um $^1/_{10}$ stärkeren Tinkturen im Perkolator her und rettet somit die großen, sonst verloren gehenden Extraktmengen, oder man nimmt, wenn diese Tinkturen sich wirklich nicht halten, von vornherein 10 Proz. Drogen weniger in den Perkolator und rettet somit eine große Menge an Drogenmaterial. Wenn man bedenkt, welche kolossalen Mengen von Drogen in unseren Grossohäusern verarbeitet werden, so wird man zugeben, daß 10 Proz. davon einen nicht unbedeutenden wirtschaftlichen Faktor vorstellen.

Um jedem Mißverständnis vorzubeugen, möchte ich betonen, daß ich nicht etwa mit meinen Worten die Anregung geben will, nun einfach in der Praxis 10 Proz. an Drogen zu sparen. Das wäre ja gewiß ungesetzlich. Ich möchte nur darauf hinweisen, daß hier vielleicht ein dankbares Gebiet für Versuche vorliegt, die eventuell später zu brauchbaren und annehmbaren Vorschriften führen können.

Zum Schluß komme ich zu den Ausführungen des Herrn Dr. Bruns und somit zu dem Apparat zurück, von dem ich ausgegangen bin. Ich kann nur sagen: Wenn Herr Dr. Bruns zugibt, daß meine im Druckapparat vorgenommenen Versuche richtig sind — und das hat er getan —, so muß er auch konzedieren, daß damit dem Druck-

verfahren in bezug auf die Extraktion von Vegetabilien das Urteil gesprochen ist.

Ich resümiere deshalb kurz: Der Druck wirkt günstig bei der Lösung fester Stoffe. Deshalb wird vielleicht ein Apparat, der mit sehr hohem Druck arbeitet, zur Herstellung von Succ. liquir. und ähnlichen Präparaten von gewissem Nutzen sein. Bei der Extraktion von Vegetabilien dagegen, die aus Aggregaten von Zellen bestehen, ist der Druck entweder nutzlos oder (in der Mehrzahl der Fälle) schädlich. Vor allem auf diesen Umstand hinzuweisen, war die Absicht, die meinem Vortrag zugrunde lag.

11. Die Herstellung dickflüssiger Extrakte ohne Eindampfen.[1]

Von J. Herzog.

Unter obigem Titel veröffentlicht W. Bruns in Nr. 28 der Pharm. Centralhalle einen neuen Artikel über das von ihm angeregte Extraktionsverfahren und zwingt mich durch die fortdauernde Anpreisung seiner Methode und seiner Apparate, noch einmal diese Frage aufzunehmen, die ich bereits abgetan wähnte.

Zum Verständnis der Materie sei es mir gestattet, kurz die Entwickelung unserer Kontroverse zu wiederholen.

Im Jahre 1904 berichtete Bruns über einen neuen, von ihm konstruierten Extraktionsapparat, dessen Arbeitsraum mit Hilfe der Wasserleitung unter einen beträchtlichen Druck zu setzen ist. Der Apparat soll vermöge des so erzeugten Druckes besonders geeignet sein zur Extraktion von Vegetabilien, zur Lösung fester Stoffe und zum Auswaschen von Niederschlägen. — In einem Artikel der Apotheker-Zeitung (1904, Nr. 91) rühmte der Verfasser die weitgehend fördernde Wirkung des Druckes, die angeblich bei sämtlichen Lösungsmitteln und sämtlichen Drogen eintreten soll. Bruns sagt an dieser Stelle ausdrücklich und ohne jede Einschränkung: Der Wasserleitungsdruck eignet sich vorzüglich für die Zwecke der Extraktion und Auflösung von Stoffen jeder Art. Die Wirkung des Druckes auf die Substanz hängt ab von der Höhe des zur Verfügung stehenden Druckes und der Zeitdauer der Einwirkung. — Kurz vor dieser Veröffentlichung richtete die Firma L. v. Bremen & Komp., Hamburg, welche mit der Fabrikation des Brunsschen Druckapparates betraut ist, die Bitte an Herrn Professor Dr. Thoms, eine Nachprüfung der Brunsschen Resultate vorzunehmen. Und diesem Wunsche wurde dadurch entsprochen, daß ich den Auftrag erhielt, die betreffenden Versuche im Pharmazeut. Institut der

[1]) Vgl. Pharm. Centralh. 1905, Nr. 30, S. 588.

Universität Berlin vorzunehmen. Ich kam hierbei zu Ergebnissen[1]), die wesentlich von den Brunsschen Angaben abweichen.

Ich faßte meine Anschauung über die Frage etwa in folgendem zusammen: Die Bestrebungen, Extraktionen unter Druck vorzunehmen, sind seit Jahrzehnten üblich und beruhen auf der Anschauung, daß der Druck die Flüssigkeit schnell in die Pflanzenfasern hineintreibt und so eine vollständige Extraktion bewirkt. Diese alte Anschauung ist aber eine irrige. Denn bei Behandlung der Drogen mit Wasser dringt die Flüssigkeit sofort in die Pflanzenfasern ein, und der nunmehr erzeugte starke äußere Flüssigkeitsdruck findet einen ebenso starken Gegendruck im Inneren der Substanz. So erklärt sich die Tatsache, daß in diesem Falle der Druck weder Nutzen noch Schaden stiftet. — Bei der Behandlung mit Spiritus aber durchtränkt die Flüssigkeit nicht so schnell die Droge. Daher werden wahrscheinlich durch den nunmehr eintretenden Druck die noch trocken gebliebenen Fasern komprimiert und erschweren (zumal auch die in den Fasern enthaltene Luft komprimiert wird) der Flüssigkeit den Eintritt.

Bruns bestritt zunächst mit Entrüstung die Richtigkeit meiner Darlegungen, machte sich aber bald den wichtigsten Teil meiner Anschauungen zu eigen. Während er am Anfang die vortreffliche Wirkung des Druckes ohne jede Einschränkung gepriesen hatte, schreibt er jetzt in Nr. 50 der Chemiker-Zeitung: „Der Druck ist dem Lösungszweck an sich direkt hinderlich, weil er die Substanzen zusammenpreßt und dem Lösungsmittel den Zutritt in das Innere der Substanz erschwert." An derselben Stelle erklärt er, „daß in gewissen Fällen (er meint jedenfalls die Behandlung mit Wasser) der Flüssigkeitsdruck für die Zwecke der Extraktion gleichgültig ist."

Somit könnte ich eigentlich mit dem Resultat meiner Bemühungen zufrieden sein, da ich in der fremden Arbeit die eigene Anschauung wiederfinde. Nur wird meine Freude durch folgenden Umstand bedenklich getrübt: Bruns zieht aus der neuen Erkenntnis nicht den einzigen Schluß, der möglich ist, er gibt den Wert des Extraktionsverfahrens unter Druck nicht auf, sondern ändert nur in seltsamer Weise seine Position und preist seine Methode in immer wiederkehrenden Artikeln und in immer neuen Zeitschriften an. — Da ich aber der Meinung bin, daß die Frage der Extraktion unter Druck wichtig ist, und daß sie nur in dem von mir angegebenen Sinne aufgefaßt werden darf, da ich ferner glaube, daß die Herren Fachgenossen, die sich für vorliegende Materie interessieren, endlich eine volle Klärung verlangen können, so nehme ich noch einmal die Frage auf, um sie, wenn irgend möglich, zum Abschluß zu bringen.

Bruns änderte also nach Erscheinen meines Artikels seine Position, indem er jetzt zwei Gruppen von Drogen unterscheidet, die der „ungeformten Stoffe", wie Opium, Aloë, Gummi arabicum usw., und die der „geformten Massen", welche die Zelle als Grundmaterial besitzen. Bezüglich der ersteren sagt der Verfasser, daß „der Druck bei ballenden Substanzen schädlich wirkt". Er setzt aber hinzu, „daß es durch einen Kunstgriff gelingt, diese hindernde Wirkung des Druckes in ihr Gegenteil

[1]) S. vorstehende Mitteilung.

umzukehren und den Druck in ein die Lösung mächtig förderndes Mittel zu verwandeln". Und welches ist dieser Kunstgriff? Der Autor belehrt uns, daß er in der Anwendung von reichlichem Zwischenmaterial besteht, in das die betreffende Substanz gebettet wird. „Denn" — sagt er — „der Druck erfüllt hier die Aufgabe, die Substanz auf dem härteren Zwischenmaterial zu zerdrücken und ihr gleichzeitig das Lösungsmittel einzuverleiben."

Durch diese Annahme des Herrn Bruns sehe ich mich gezwungen, ihn auf das einfache hydrostatische Grundgesetz hinzuweisen, das folgendermaßen lautet: „Ein auf eine Flüssigkeit ausgeübter Druck pflanzt sich in derselben nach allen Richtungen mit gleicher Stärke fort." Die Folgerung des Gesetzes auf unseren Fall ist leicht einzusehen und z. B. im „Lommel", 8. Auflage, S. 92 in folgendem ausgesprochen: „Dieser hydrostatische Druck wirkt jedoch nicht nur auf die Gefäßwände, sondern herrscht überall im Innern der Flüssigkeit; und ein in dieselbe gebrachtes dünnes Blechstückchen z. B. erleidet von beiden Seiten her den gleichen, seiner Oberfläche proportionalen und zu ihr senkrechten Druck." — Also das Blechstückchen wird von allen Seiten gedrückt. Wenn man nun zu dem Metall einen weichen Wattebausch bringt, wird dann durch den Wasserdruck die Watte an das Blech gedrückt? Keineswegs, beide Gegenstände bleiben, jeder für sich, demselben Druck ausgesetzt. — Dasselbe Bild spielt sich in dem Druckapparat zwischen der „ungeformten Masse" und dem Zwischenmaterial ab. Auch hier kann nach physikalischen Gesetzen kein Zerdrücken stattfinden, man müßte denn den Apparat als ein neues Naturwunder betrachten!

Recht auffallend aber ist es, daß Bruns auf Seite 545 des letzten Artikels in der Pharm. Centralh. einen ähnlichen Fehlschluß, nur in entgegengesetztem Sinne begeht. Hier bespricht der Autor das Abpressen mit der Differenzialhebelpresse im Gegensatz zum Preßvorgang in seinem Druckapparat und sagt: „Beim Abpressen mit der gewöhnlichen Differenzialhebelpresse treibt der Druck das Preßgut stark auseinander, und aus denselben Gründen, aus welchen hierbei nicht selten der Preßbeutel platzt, platzt auch die Zelle usw."

„Nimmt man dagegen," — fährt der Autor fort — „die Abpressung im geschlossenen Raume des Druckapparates vor, so wird der Druck vollständig auf die Wand übertragen und die Zelle zusammengedrückt, ohne zu platzen." — Ganz abgesehen von der höchst problematischen „geplatzten Zelle", möge Herr Dr. Bruns doch bedenken, daß der Preßvorgang in dem Druckapparat kein anderer ist als der in der Differenzialhebelpresse. In beiden Fällen drückt, sobald das eigentliche Pressen beginnt, d. h. sobald die aufgesaugte Flüssigkeit aus der Pflanzenfaser gedrückt werden soll, ein Stempel das Fluidum aus der Droge, nur wird dieser Stempel im ersten Fall durch Wasserdruck, im zweiten durch mechanische Arbeitsleistung getrieben. Es sind dieses Vorgänge, die nach den einfachsten physikalischen Gesetzen und leicht einzusehen sind.

Jedenfalls bestreite ich auf das entschiedenste, daß bei der Lösung von Pflanzensäften der Druck die Aufgabe erfüllt, die Substanz auf dem Zwischenmaterial zu zerdrücken. Dieses Zwischenmaterial ver-

hindert nur das „Zusammenballen“ der Substanz, erfüllt aber diesen Zweck gleicher Weise mit und ohne Druck. Damit fallen aber die Schlußfolgerungen zusammen, die der Verfasser an seine neue Theorie geknüpft hat.

Ich komme jetzt zu der Klasse der „geformten Massen“, die Zellensubstanz als Grundmaterial besitzen. Zu der vorigen Klasse gehören nur wenige Körper. Und mit Aloë, Gummi arabicum, Succus liquiritiae, Opium sind ziemlich die für pharmazeutische Kreise in Betracht kommenden Stoffe erschöpft. Zu den „geformten Massen“ gehören aber fast alle die Drogen, welche das Material zur Herstellung der Fluidextrakte und Tinkturen bilden.

Betreffs dieser Substanzen sagt Bruns in den Berichten der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 1905, Heft 5, S. 145: „Eine völlig aufgeweichte Substanz wird durch Druckwasser ebensowenig berührt wie ein vollgesogener Schwamm. Ist die Substanz aber nicht aufgeweicht, so würde der Druck direkt zweckwidrig sein. Denn nun würde die Droge komprimiert . . und die Folge wäre ein schwächerer Auszug als ohne Druck.“

Bruns wiederholt also meine Bemerkungen. Aus eben denselben Gründen (und weil ich weiß, daß eine Substanz sich mit Spiritus nicht leicht aufweichen läßt) hatte ich den Satz hergeleitet: „Die Extraktionsmethode unter Druck schafft nie Vorteile, in den meisten Fällen aber Nachteile.“ Ich könnte also sagen, daß für das wichtigste Gebiet der Extraktionen dieser von mir aufgestellte Schlußsatz gar nicht bestritten wird, ja ich könnte behaupten (und das ist die Ironie bei der Affäre), daß dieser Schlußsatz durch die Angaben von Bruns gestützt wird! — Freilich muß ich hinzufügen, daß Bruns wieder einen Ausweg aus diesem Dilemma sucht. Er behauptet plötzlich, daß der Druck, welcher während der Extraktion geformter Massen stattfindet, nebensächlich ist, daß der Hauptvorzug seines Apparates aber bestehen bleibt und in der guten Preßvorrichtung liegt. Diese Vorrichtung ist tatsächlich gut, wird aber in ihrer Wirksamkeit weit übertroffen von der Differenzialhebelpresse. Außerdem liegt nach der neuen Erklärung von Bruns — und das betone ich besonders — nicht mehr ein neues Druckverfahren vor, sondern eine Mazeration mit Ausnützung des Wasserdruckes für den Preßvorgang. Außerdem sei es dahingestellt, ob für die Anwendung dieser Methode eine einfache „Ansatzflasche“ und die in jedem Laboratorium befindliche Presse nicht dieselben Dienste verrichten.

Schließlich komme ich zu den „hoch konzentrierten, dickflüssigen“ Extrakten, die Bruns in seinem Apparat dargestellt hat. Er spricht von einem Opium-Extrakt von 30 Proz., einem Enzian-Auszug von 30 Proz. usw. — Zunächst gebe ich zu, daß Bruns nach der ganz ungefähr geschilderten Methode relativ gehaltreiche Auszüge immerhin erhalten kann. Jedoch ist diese Konzentration nicht durch den Druck, sondern in den meisten Fällen trotz des Druckes erzielt, weil der Verfasser unwissentlich mit dem Druckverfahren die „wiederholte Mazeration“ verbunden hat, die in ihrem Wert von jedem Fachmann längst anerkannt ist. Wenn man eine Droge mit wenig Flüssigkeit durchtränkt, dann abpreßt, dann wieder

durchtränkt und so fort, dann wird erstens — das leuchtet ein — ein gehaltreiches Fluidum erzielt, zweitens wird die Droge erschöpft. Doch ist dieses Ergebnis nicht die Frucht des Druckverfahrens, sondern — wie gesagt — die der „wiederholten Mazeration". Und die Ergebnisse würden in den meisten Fällen noch bessere werden, wenn der Druck ganz aufgehoben würde.

Ferner vermisse ich — und das ist auffallend — genaue Vorschriften für die als so gehaltreich gerühmten Extrakte. Ich halte den Verfasser für verpflichtet, genaue Angaben über die Herstellung mitzuteilen, damit eine Kontrolle seiner Angaben stattfinden kann, damit vor allem Parallelversuche vorgenommen werden können. Diese Angaben müßten sich auf folgende Punkte erstrecken: Menge der angewandten Drogen, Menge des Menstruums, Quantität der Holzwolle, Dauer der Einwirkung, Höhe des Druckes, Gehalt und Ausbeute des ersten, zweiten, dritten Auszuges. — Endlich muß ich auf den Wert der „hochwertigen" Brunsschen Extrakte eingehen: Bruns hat den 40prozentigen Aloë-Auszug mit Wasser hergestellt. Der Autor hat aber augenscheinlich übersehen, daß es durchaus irrationell ist, konzentrierte wässerige Auszüge von Aloë darzustellen. Dieser Pflanzensaft enthält durchschnittlich 60 Proz. Aloin und 35 Proz. Harz. Das Harz löst sich nicht in Wasser, wohl aber in konzentrierten Aloin-Auszügen. Mazeriert man daher Aloë-Masse mit der etwa zehnfachen Menge Wasser, so erhält man eine fast reine Aloin-Lösung, während das Harz zurückbleibt. Bringt man dagegen Aloë mit der gleichen Menge Wasser zusammen, so löst sich das Ganze zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf.[1]) Aloë löst sich also in der gleichen Menge Wasser, nicht aber in der zehnfachen. Diese Tatsache (nicht der angewandte Druck!) bringt die Aufklärung, weshalb Bruns in einzelnen Fällen so hochwertige Extrakte erhielt. Der Aloë-Auszug von Bruns enthält vielleicht 40 Proz. Extraktivstoffe (und das wäre unter solchen Umständen nicht einmal ein hervorragendes Resultat); aber sicher sind diese Extraktivstoffe nicht identisch mit dem Extraktum Aloës des Arzneibuches, sondern sie enthalten einen nicht unbeträchtlichen Prozentsatz des höchst unerwünschten Harzes.

Ganz analoge Verhältnisse finden bei dem 30prozentigen Opium-Extrakt statt. Neben den Alkaloiden enthält das Opium noch Kautschuk, Wachs und Harz. Letztere Stoffe lösen sich leichter in konzentrierten Extraktlösungen als in Wasser. Deshalb heißt es im „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig" (Band V, S. 713): „Ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug (aus Opium) trübt sich auf Zusatz von mehr Wasser und scheidet eine harzähnliche Substanz ab."

Der Opiumauszug von Bruns entspricht also in seinen Extraktivstoffen ebensowenig den Anforderungen des Arzneibuches wie das dickflüssige Aloë-Extrakt. Beide Präparate sind trotz ihrer Konzentration von recht bestreitbarem Wert.

---

[1]) Mitteilungen darüber findet man z. B. in Mohrs Kommentar, I, S. 381.

Ob der Harzgehalt der Enzianwurzel auch Störungen herbeizuführen geeignet ist, lasse ich dahingestetlt. Aber die angeführten Beispiele beweisen zur Genüge, daß bei hochwertigen, wässerigen Auszügen die Extraktivstoffe genau untersucht werden müssen. Sie können zum Teil wirkungslose, zum Teil direkt schädliche Stoffe enthalten.

Ich resümiere deshalb kurz: Die Gewinnung der „dickflüssigen Extrakte“ hat mit dem Druckverfahren nichts zu tun. — Die Konzentration der Produkte erklärt sich teils aus dem Umstand, daß Bruns die „wiederholte Mazeration“ anwendet, teils aus der Tatsache, daß in gewissen Fällen bei konzentrierten Auszügen unerwünschte Extraktivstoffe in das Präparat gelangen.

V.

Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Arzneimitteln, Spezialitäten und Geheimmitteln.

12. Die neuen Arzneimittel des Jahres 1905.

Von J. Kochs.

Von den im verflossenen Jahr erschienenen neuen Arzneimitteln sind mehrere in der „Abteilung zur Untersuchung von Arzneimitteln, Spezialitäten und Geheimmitteln" des Pharmazeutischen Instituts geprüft worden. Um ein möglichst vollständiges Bild der neuen Erscheinungen auf dem Gebiete des Arzneimittelverkehrs entrollen zu können, sind die neuen Arzneimittel im folgenden in alphabetischer Anordnung in Hinsicht auf ihre Darstellungsverfahren, Eigenschaften, therapeutische Wirkung und unter Berücksichtigung der einschlägigen medizinisch-pharmazeutischen Literatur kurz besprochen worden.

Liegt bei dem synthetischen Aufbau chemischer Arzneistoffe und der Erforschung ihrer pharmakologischen Beziehungen meist ein eingehendes Studium zugrunde, so spielt auch mitunter der Zufall eine bedeutende Rolle dabei, wie es sich z. B. bei Fourneau mit der Entdeckung des Stovaïns ereignet haben soll.

Besonders glückliche und wertvolle Entdeckungen geben fast immer die Anregung zur Nachahmung und zum weiteren Ausbau. Es entstehen so zu gewissen Zeiten ganze Gruppen von einander ähnlichen neuen Arzneimitteln mit ganz bestimmter Wirkung; so wurden Jahre hindurch die Antipyretika stets unter den Neuheiten beobachtet, sie scheinen im vergangenen Jahre das Interesse weniger in Anspruch genommen zu haben.

In recht stattlicher Anzahl sind dieses Mal die Antiseptika vertreten, vor allen die Formaldehydpräparate, wie Formicin, Almateïn, Hippol, Indoform, Parisol und Protosal. Sollen einige von ihnen ihre antiseptische Wirkung nur als äußerliche Arzneimittel hervorbringen, so soll der Formaldehyd bei anderen erst durch Spaltung im alkalischen Darmsaft zur Geltung kommen. Zu erwähnen wären hier ferner die Gruppe der Superoxyde, Magnesium- und Zinkperhydrol, Benzoylsuperoxyd und Natrium perboricum und Perborax, die organischen Silbersalze Novargan und Lysargin, die beiden neuen Thymolverbindungen und endlich das Desinfektionsmittel Metakalin.

Ein weiteres Interesse nehmen die Salizylpräparate in Anspruch, die teils als Antirheumatika Verwendung finden sollen — Amylenol, Attritin, Salen —, teils auch nur als Mittel dienen, um ein anderes Arzneimittel besser dem menschlichen Körper zugänglich machen zu können,

und zwar entweder dadurch, daß man durch diese Kombination eine leichtere Löslichkeit erzielt, wie z. B. beim Fibrolysin und Barutin, oder dadurch, daß mittels Überführung in die Salizylester — Santyl, Salen, Amylenol — die ursprüngliche Wirkung oder Nebenwirkungen abgemildert wurden.

Zu der Gruppe der Schlafmittel sind neu hinzugekommen: Proponal, Viferral und Aldol, die zwar hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung einander ähnlich sind, d. h. beruhigend auf das Zentralnervensystem einwirken, chemisch jedoch wenig Gemeinsames zeigen.

In naher Beziehung zu den Schlafmitteln steht die Gruppe der Sedativa. Sie wirken schmerzstillend und beruhigend und bringen in größeren Dosen auch Schlafwirkung hervor. Zu ihnen sind Eukodin und Epiosin zu rechnen.

Schon lange ist es das Bestreben der Arzneimittelsynthetiker, Ersatzmittel für Cocaïn zu schaffen, deren Toxizität herabgemildert ist, ohne an anästhetischer Wirkung Einbuße erlitten zu haben. Zu wertvollen Entdeckungen scheint man darin mit dem Alypin, Novokaïn und Stovaïn gelangt zu sein.

Die zahlreichen Antisyphilitika sind durch das organische Jodpräparat Jothion, den kolloidalen Calomel Calomelol und die auf biochemischen Wege gewonnenen Levurargyre neu vermehrt worden. Mittel, welche dazu bestimmt sind, auf den Verdauungstraktus im allgemeinen zu wirken, sind Acidol und Lactoserve, ferner die Purgantia Purgen, Mukogen, das Hefepräparat Cerolin und endlich das Antidiarrhoikum Lentin.

Als Mittel gegen spezielle Hautkrankheiten wäre das Psoriolan gegen Schuppenflechte zu erwähnen.

Gegen Tuberkulose werden empfohlen Histosan, ein Guajakol-Eiweiß, und das Glycogen.

Organische Phosphorverbindungen sind das Phytin, der von Posternak isolierte Reservestoff der Pflanzensamen, und das Gichtmittel Solurol.

Endlich seien noch das Hämostatikum Clavin, aus dem Mutterkorn stammend, und die aus der Farnwurzel isolierte Verbindung Filmaron erwähnt.

Acidol.

Das salzsaure Salz des Betaïns wird von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin unter dem Namen Acidol in den Handel gebracht. Die Eigenschaft dieses Körpers, in Berührung mit Wasser einen Teil der Salzsäure hydrolytisch abzuspalten, führte genannte Fabrik auf den Gedanken, diese Verbindung als dosierte Salzsäure in fester Form in den Arzneischatz einzuführen.

Darstellung: Die synthetische Herstellung hann unter anderem durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin erfolgen, doch geht genannte Fabrik von einem anderen Ausgangsmaterial aus. Betaïn ist im Saft der unreifen Runkelrüben zu etwa $^1/_4$ Proz., in dem

der reifen Rüben zu $^1/_{10}$ Proz. enthalten und reichert sich bedeutend in der Melasseschlempe aus der Zuckerrübenfabrikation an. Nach D. R. P. Nr. 157.173 werden die Zuckerabläufe mit starkem Alkohol ausgeschüttelt, der Alkohol aus der Lösung abdestilliert, der sirupöse Rückstand nochmals gereinigt und sodann mit Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. Das Betaïnchlorhydrat krystallisiert sodann bei geeigneter Kühlung allmählich aus, die Krystallmasse wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Formel:
$$\begin{array}{l} CH_2 . N(CH_3)_3 . Cl \\ | \\ CO - OH \end{array}$$

Eigenschaften: Es bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, welche fast den gleichen Salzsäuregehalt (23.8 Proz.) besitzen wie die offizinelle Salzsäure. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2 T. Wasser, 30 T. 90prozentigem Alkohol und in 25 T. Methylalkohol. Die wässerige Flüssigkeit des Acidols ist stark hydrolytisch gespalten. Die von der vorhandenen Menge gegen 40 Proz. dissoziierte Salzsäure wirkt demgemäß wie reine Salzsäure.

Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat die Chlorreaktion, mit Natronlauge erhitzt tritt eine Zersetzung des Betaïns unter Entwickelung von Trimethylamin ein. Werden 1.535 g Acidol in 20 ccm Wasser gelöst und unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator mit Normalalkali titriert, so sollen bis zur bleibenden Rotfärbung 10 ccm verbraucht werden, was einem Gehalt von rund 23.8 Proz. Salzsäure entsprechen würde.

Pharmakologisches: Durch Verdauungsversuche konnte festgestellt werden, daß koaguliertes Eiweiß ebenso rasch von Acidol-Pepsinlösungen, wie von Salzsäure-Pepsinlösungen aufgelöst wird, und zwar ersetzen 2 Gewichtsteile Acidol 1 Gewichtsteil 25prozentiger Salzsäure.

Da Acidol in konzentrierter Form ätzend wirkt, so ist es stets in wässeriger Lösung, bzw. in starker Verdünnung mit pulverförmigen Substanzen (Pepsin, Pflanzenpulver) darzureichen. Das Präparat kommt auch in Form von Acidolpastillen, welche aus je 0.5 g Acidol ohne jeden Zusatz hergestellt werden, in den Handel. Dosis: 1 bis 2 Pastillen in $^1/_2$ Weinglas Wasser gelöst.

Literatur: Pharm. Zeitung 1905, 351; Vierteljahresschrift f. pr. Ph. 1905, 2, 97; Dtsch. med. Wochenschrift 1905, 4754; Pharm. Centralhalle 1905, 371.

Alcho.

A. Gawalowski soll es gelungen sein, ein Aluminiumcarbonat darzustellen, für welches er den Namen „Alcho" wählte. Über die Darstellung verlautet bisher noch nichts. Das Präparat soll kreidig, weiß, leicht pulverisierbar, geschmacklos wie Kreide oder Magnesia und sehr leicht sein. Der Al_2O_3-Gehalt beträgt 40 bis 45 Proz., der an CO_2 8 bis 9 Proz. Alcho soll als Adstringens und Desinfiziens äußerlich Anwendung finden, innerlich bei Diarrhöe und in manchen Fällen als Ersatz für Alaun und Aluminiumacetat dienen.

Literatur: Pharmazeutische Post 1905, S. 405; Apotheker-Ztg. 1905, S. 354, 1003; Pharm. Centralhalle 1905, 717, 867.

Aldol.

Nach Versuchen V. L. Camurris soll das bekannte Aldehyd-Kondensationsprodukt, des Aldehyds der β-Oxybuttersäure, Aldol genannt, als Schlafmittel anwendbar sein. Das Präparat entsteht, wenn man Äthylaldehyd mehrere Tage mit verdünnter Salzsäure bei 15° C stehen läßt, dann verdünnt, mit Soda neutralisiert, mit Äther ausschüttelt und letzteren verdampft: $CH_3\,CHO + CH_3\,CHO = CH_3\,CH(OH)CH_2\,CHO$.

·Aldol ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und süßlichem Geschmack, spez. Gew. b. 16° = 1.094. Im Vakuum siedet es bei 95—105°. In Wasser ist es bei 16° in 2 Teilen löslich, in Alkohol und in Äther in jedem Verhältnisse.

Aldol soll sowohl als Schlafmittel wie als Desinfektionsmittel indiziert sein. Nach den angestellten Tierversuchen wirkt es auf das Herz nicht ein, auf die Muskel lähmend, ebenso auf die Endigungen der motorischen Nerven.

Literatur: Boll. Chim. Farm. 1905, 14; Pharm. Zeitung 1905, 729; Pharm. Centralhalle 1905, 663.

Almateïn.

Ein Kondensationsprodukt aus Hämatoxylin und Formaldehyd wird unter dem Namen Almateïn von der Firma Lepetit, Dollfus & Gausser in Mailand in den Handel gebracht. Dasselbe Produkt wird von Bertini als Jodoformersatz unter dem Namen Almatenia empfohlen. Die Darstellung erfolgt nach einem durch D. R. P. Nr. 155.630 geschützten Verfahren durch Einwirkung von Formaldehyd auf reines Hämatoxylin oder auf Blauholzabkochungen. Dem Produkt wird die Formel:

$$\begin{array}{c} C_{16}H_{12}O_5 \\ CH_2 \quad\text{———————}\; \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CH_2 \\ C_{16}H_{12}O_5 \end{array}$$

gegeben.

Es bildet ein feines ziegelrotes Pulver, das geruch- und geschmacklos ist, sich wenig im Wasser, wohl aber in alkalischen Flüssigkeiten, in Glyzerin, Alkohol, Essigäther löst, während es von Chloroform und Äther nicht gelöst wird.

Zur Identifizierung des Almateïns kann sein Verhalten zu den verschiedenen Lösungsmitteln, aber auch seine färbenden Eigenschaften, die mit denen des Blauholzes übereinstimmen müssen, herangezogen werden.

Bertini hat das Präparat in der Wundbehandlung angewendet. Seine Wirkung beruht auf der leichten Spaltung in seine Komponenten durch alkalische Flüssigkeiten (Blutserum, alkalischen Darmsaft), wobei dann die adstringierende Wirkung des Hämatoxylins und die antiseptische des Formaldehyds zur Geltung gelangen sollen. Da es sich bisher frei von Nebenerscheinungen erwiesen hat, wird es einerseits, äußerlich angewendet, als Ersatz für Jodoform betrachtet und innerlich bei Darmkrank-

heiten verabreicht. Dagegen darf Almateïn zu subkutanen Injektionen nur vorsichtig benützt werden.

Die genannte Firma fabriziert auch eine Almateïngaze (als Ersatz der Jodoformgaze).

Literatur: Dtsch. med. Zeitung 1904, 872; Apoth.-Ztg. 1905, 319; Bull. gén. de Thérap. 1905, 47; Vierteljahresschrift f. pr. Pharm. 1905, S. 204; Pharm. Centralhalle 1905, 148, 371.

Alypin.

Ein Lokalanästhetikum, welches als Ersatz des seit Jahresfrist viel genannten Stovaïns (s. d.) dienen soll. Fabrikanten sind die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.

Darstellung: Nach Impens und Hoffmann wird 1.3-Tetramethyldiamino-2-Äthylisopropylalkohol mit Benzoësäure verestert. Seiner chemischen Zusammensetzung nach stellt Alypin das primäre salzsaure Salz des Benzoyl-1.3-Tetramethyldiamino-2-Äthyldimethylcarbinols vor:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_2 - N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ \qquad\qquad\ \ | \\ C_2H_5 - C - O - CO\,C_6H_5 \\ \qquad\qquad\ \ | \\ \qquad\qquad CH_2 - N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ HCl \\ CH_3 \end{smallmatrix} \end{array}$$

Eigenschaften: Alypin ist ein krystallisierender, im Wasser sehr leicht löslicher, nicht hygroskopischer Körper vom Schmelzp. 169°, dessen Lösung sich durch Kochen über freier Flamme während 5—10 Minuten, ohne Zersetzung zu erleiden, sterilisieren läßt. Im Autoklaven unter 1/2 Atm. Überdruck 20 Minuten lang erhitzt, wurden die Lösungen schwach „lackmussauer“, durch Zusatz eines Tropfens Natriumbikarbonat konnte die Lösung wieder neutralisiert werden und hatte dann keine Einbuße an ihrer Wirksamkeit erlitten. Wässerige Lösungen des Alypins werden durch die allgemeinen Alkaloidreagenzien gefällt.

Pharmakologisches: Das Alypin wird von den Schleimhäuten und von dem subkutanen Zellgewebe leicht aufgenommen, und es begünstigt die Resorbierbarkeit die Entfaltung seiner starken anästhesierenden Eigenschaften. Diese stehen denjenigen des Cocaïns nicht nach; die Alypinlösungen üben im Gegenteil ihre Wirkung auch in Verdünnungen aus, bei welchen Cocaïn ohne Effekt bleibt.

Die Vorzüge des Alypin als Lokalanästhetikum kommen besonders am Menschenauge zur Geltung. Nach längerer Applikation einer 0.025prozentigen Lösung beobachtet man noch immer eine Abstumpfung der Hornhautempfindlichkeit. 1—2proz. Collyrien anästhesieren nach 60—70 Sekunden die Kornea vollständig. Ebenso wie bei Cocaïn ist die Dauer der Anästhesie 8—10 Minuten. Mit Stovaïn teilt es den Vorzug, bedeutend weniger toxisch zu sein als Cocaïn.

Literatur: Münch. med. Wochenschrift 42, 1905; Dtsch. med. Wochenschrift 1905, 29, 34, 35; Ophthalmol. Klinik 1905, 16; Gebb: Aus d. Univ.-Augenklinik

(Geh.-Rat Prof. Dr. Vossius) in Gießen. Dissertat. 1905; Stolzer: Aus d. Diakonissenhaus Salem (Prof. Dr. Dumont) in Bern. Dtsch. med. Wochenschrift 36, 1905; Allg. med. Central-Zeitung 1905, 36; Dtsch. Zahnärztliche Wochenschrift VIII, 43.

Amylenol.

Mit diesem Namen wird in Frankreich der Salizylsäure-Amylester belegt.

Darstellung: Man leitet in eine gesättigte Lösung von Salizylsäure in Amylalkohol Salzsäuregas ein. Nach mehrstündiger Einwirkung wird das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen, der ölartige Ester vom Wasser getrennt, mit 1prozentiger Natriumcarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen etc.

$$C_6H_4\langle^{OH}_{COO \, . \, C_5H_{11}}$$

Amylenol bildet eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.066, deren Geruch an Salol und Mandarinen erinnern soll. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht dagegen in Weingeist, Äther, Chloroform. Siedepunkt bei 2 mm Druck bei 115°, bei gewöhnlichem Luftdruck siedet Amylenol unter Zersetzung bei 250°.

Die Identitätsreaktionen bestehen in dem Nachweis der Salizylsäure einerseits und dem des Amylalkohols andrerseits. Beim Erhitzen mit Alkalilauge tritt der unangenehme Geruch des Amylalkohols zutage.

Wie bei fast allen Salizylpräparaten soll auch das Amylenol vor allem bei rheumatischen Krankheiten indiziert sein, und zwar wird es sowohl äußerlich (auf Watte geträufelt als Umschlag) wie auch innerlich in Kapseln (à 0.2 g) angewendet.

Literatur: Bocquillon-Limousin, Form. des médicaments nouveaux pour 1905; Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 1.

Attritin.

Es ist bekannt, daß in vielen Fällen von Rheumatismus die Salizylbehandlung per os versagt oder wegen Funktionsstörungen der Organe ausgesetzt werden muß; auch die Resultate der äußeren, lokalen Anwendung von Salizylpräparaten sind schwankende, da die Resorptionsfähigkeit der Haut sehr variiert. Mendel empfiehlt die intravenöse Behandlung. Auf seine Veranlassung bringen die Ver. Chemischen Werke, Aktiengesellschaft-Charlottenburg unter dem Namen Attritin eine sterilisierte Lösung in Ampullen mit je $2^1/_4$ ccm Inhalt in den Handel. Die Zusammensetzung ist: Natr. salicylic. 17.5, Coffeïn 2.5, Aq. ad 100.0.

Literatur: Münch. med. Wochenschrift 1905, Nr. 4; Deutsche med. Wochenschrift 1905, Nr. 3; Therapeut. Monatshefte 1904, IV.

Barutin.

Barutin ist ein seitens der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin hergestelltes Doppelsalz von Baryum-Theobromin und Natriumsalizylat.

Darstellung: 2 Mol. Theobrominnatrium werden mit 1 Mol. Chlorbaryum umgesetzt und nach Zusatz von 4 Mol. Natr. salicyl. im Vakuum zur Trockne verdampft.

Eigenschaften: Ein weißes amorphes Pulver von süßlichem, wenig laugenhaftem Geschmack und alkalischer Reaktion, dessen wässerige Lösung gegen Kohlensäure sehr empfindlich ist. Seine Zusammensetzung ist: Theobromin 25.5 Proz., Barynm 9.5 Proz., Natriumsalizylat ca. 50 Proz., Natriumchlorid und Wasser ca. 10 Proz.

Die Identitätsreaktionen erstrecken sich auf den Nachweis der Salizylsäure, des Baryums und des Theobromins auf Grund ihrer bekannten Reaktionen.

Pharmakologisches: Barutin wurde von Bibergeil als Diuretikum empfohlen, da es die blutdrucksteigernde Wirkung des Baryums mit der diuretischen des Theobromins vereinigt, während andrerseits die Giftigkeit des Baryums in diesem Präparate eine relativ geringere sein soll, als in anderen Baryumverbindungen.

Die pharmakodynamische Prüfung des Barutins bezüglich seiner diuretischen Wirkungsweise führte zu dem Ergebnisse, daß es bei kranken Nieren nicht nur die Ausfuhr der Flüssigkeit und solcher Substanzen, welchen eine Beziehung zur Wasserretention zugeschrieben wird, befördert, sondern daß es auch dieser Entstehung hydropischer Ergüsse vorbeugt. Wegen seiner Empfindlichkeit gegen Kohlensäure sind die Lösungen möglichst aufgefüllt zu dispensieren.

Literatur: Apotheker-Zeitung 1905, 311: Mitteilung der genannten Fabrik; Verhandlungen des Vereines f. innere Medizin; 1903. Münch. med. Wochenschr. 1905, 819. 1894.

Benzoylsuperoxyd.

Hynson, Westcott & Co. in Baltimore bringen ein Benzoylsuperoxyd in den Handel, das als Wasserstoffsuperoxyd aufzufassen ist, dessen Wasserstoffatome durch Benzoylradikale ersetzt sind.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \rangle O_2$$

Die Darstellung erfolgt aus käuflichem Natriumsuperoxyd, das mit einer äquivalenten Menge Benzoylchlorid in Wasser bei 4° umgesetzt wird (Ber. d. D. chem. Ges. 1894, 1510). Die Ausbeute soll 60—70 Proz. betragen. Beständige, geruchlose, weiße Prismen, die in Wasser wenig löslich sind, besser in Alkohol. Schmp. 103.5°. Im Gegensatz zu H_2O_2 wird es von Blut und Gewebsexkreten nicht unter Bildung von gasförmigem Sauerstoff zersetzt. Das Mittel wirkt stark desinfizierend, scheint aber auch eine leichte lokalanästhetische Wirkung auszuüben.

Bei Brandwunden und Hautkrankheiten erhielt Lövenhart gute Resultate, nachdem er vorher die Ungiftigkeit konstatiert hatte und auch 2 g per os beim Menschen nicht geschadet hatten. Im Harn tritt es als Hippursäure auf.

Literatur: Amer. chem. Journ. 1901. 539; Therapeut. Monatshefte 1905, 426; Pharm. Centralhalle 1905, 663.

Calomelol.

Als Calomelol bezeichnet die chem. Fabrik von E. v. Heyden in Radebeul bei Dresden ihren kolloidalen Calomel. Die Darstellung dieses Körpers ist durch D. R. P. geschützt und läuft im allgemeinen, von verschiedenen Modifikationen abgesehen, darauf hinaus, daß Merkuronitrat- und Chlornatriumlösungen in Gegenwart von Eiweiß oder eiweißartigen Körpern (Pepton, Albumosen, Gelatine etc.) gemischt werden. Diese Lösung des kolloidalen Salzes wird entweder der Dialyse unterworfen und das Salz durch Alkohol ausgefällt oder zur Trockne im Vakuum verdampft, oder es wird das Calomelol mit Säuren aus der ursprünglichen Lösung ausgefällt.

Es ist ein weißgraues Pulver, das mit Alkohol, Äther und mit wässerigen Flüssigkeiten eine milchige Lösung gibt, ebenso in kaltem Wasser 1:50; es reagiert neutral und ist geschmack- und geruchlos.

Dem Präparat wird nachgerühmt, daß es frei ist von den nach Calomelgebrauch zuweilen auftretenden Vergiftungserscheinungen, da beim Calomelol eine partielle Umwandlung in Sublimat im Gegensatz zu Calomel nicht eintreten soll.

Das Calomelol löst sich in Eiweißlösungen, Blutserum etc., wodurch die Resorption erleichtert und die Wirkung beschleunigt wird. Fütterungsversuche an Hunden haben ergeben, daß es an Giftigkeit dem Calomel zurücksteht. Im übrigen wirkt es gleich dem Calomel abführend. Zweckmäßig hat sich daher die innerliche Anwendung, z. B. als Calomelol-Opiumpillen erwiesen.

Seine Hauptverwendungsweise ist jedoch die als Salbe in den Fällen, wo es sich um eine milde Verordnung von Quecksilber handelt, und in den Fällen, wo die Patienten vor grauer Salbe zurückschrecken. Zu dem Zweck bringt genannte Fabrik zwei Sorten von Salben mit Calomelol in den Handel, nämlich Ungt. Heyden mit 45 Proz. Calomelol und 2 Proz. metallischem Quecksilber und Ungt. Heyden mitius ohne Quecksilberzusatz.

Literatur: Medizin. Klinik 1905, Nr. 1; Apotheker-Zeitung 1904, 466; 1905, 227; Münch. med. Wochenschr. 1905, Nr. 11.

Cannabinol.

Mit diesem Namen wurde bisher eine Substanz aus dem indischen Hanf benannt, die sich medizinisch aber als unwirksam erwies. S. Fränkel schlägt vor, diesen Körper mit dem Namen Pseudocannabinol zu belegen, hingegen einen anderen ebenfalls aus dem Hanf gewonnenen Körper, der sich als wirksamer im Tierexperiment erwies, als Cannabinol zu bezeichnen.

Darstellung: Extraktion von Herb. Cannabis Indicae mit Petroläther und Destillation des erhaltenen Harzes aus einem Claisenkolben unter Verwendung einer Fleurschen Ölpumpe. Die Fraktion zwischen 210—240° wird besonders aufgefangen, mittels Alkohol vom Paraffin befreit und noch zweimal rektifiziert. Das Produkt destilliert dann bei 215°.

Das so erhaltene Cannabinol, $C_{20}H_{28}.OH.CHO$ ist sehr schwach gelb gefärbt, von dicker Konsistenz. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln

wie Alkohol, Äther, Chloroform usw. ist es leicht löslich, doch färben sich diese Lösungen an der Luft schnell dunkler und verlieren ihre Wirksamkeit. Dem Produkt eigentümlich ist sein Dichroismus. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Ätzalkalien burgunderrot, eine Färbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet, Eisenchlorid ruft in ihr eine schnell verschwindende blaugrüne Färbung hervor. Da es die Millonsche Reaktion gibt und sich acetylieren läßt, ist die Annahme gerechtfertigt, daß es ein monohydroliertes Phenol ist, und aus der weiteren Untersuchung Fränkels geht hervor, daß es ein Phenolaldehyd ist, woraus sich auch seine leichte Oxydierbarkeit erklären läßt. Als Aldehyd wirkt es auf ammoniakalische Silberlösung stark reduzierend.

Die klinischen Versuche scheinen noch nicht abgeschlossen zu sein.

Literatur: Mercks Bericht 1903; Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie 1903, 266; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 5.

Cerolin.

Unter dem Namen Cerolin bringen Boehringer & Söhne ein aus der Bierhefe gewonnenes Präparat, „das Fett der Hefe", wie sie es nennen, in den Handel. Die Krankheitszustände, bei denen Hefe zu Heilzwecken im Volke Verwendung gefunden hat, sind sehr zahlreich und verschiedenartig, aber nur bei einer kleinen Anzahl von Hautleiden, speziell bei Furunkulose, manchen Fällen von Akne, sowie bei gewissen Darmstörungen (Diarrhöe und Obstipation) und wohl auch bei Skorbut ist eine therapeutische Wirkung einigermaßen sichergestellt.

Ganz allgemein und fast als etwas Selbstverständliches wird von fast allen Autoren, die sich therapeutisch mit der Hefe befaßten, ihre hervorragendste Eigenschaft, die Gärwirkung, ihr Gehalt an Zymase, als Ursache der Heilwirkung in erster Reihe angenommen.

Roos und Hinsberg kamen nun bei ihren therapeutischen Versuchen zu dem Resultat, daß Hefe, welche 10 Stunden bei 100° oder 1 Stunde bei 130° im Autoklaven erhitzt und danach nicht mehr gärungsfähig befunden wurde, noch ebenso abführende Wirkungen zeigte wie frische Hefe. Diese Erfahrung brachte sie nun zu der Anschauung, daß die Hefe eine durch Hitze nicht zerstörbare, also nicht unter den Fermenten zu suchende wirksame Substanz enthalten müsse. Diese abführende Substanz konnten sie isolieren, wenn sie Hefe mit Alkohol auszogen und das Extrakt zu Pillen verarbeiteten. Wird das alkoholische Extrakt in Alkali gelöst und mit Äther behandelt, so entsteht in der alkalisch-wässerigen Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorcalciumlösung ein voluminöser Niederschlag, welcher nur zum kleineren Teil aus kohlensaurem Kalk besteht. Beim Zerlegen des Kalkniederschlages mit HCl und Ausschütteln mit Äther geht in den letzteren ein Gemenge von Säuren, welche den Charakter von Fettsäuren zeigen, über. Eine Trennung dieser Säuren in gesättigte und ungesättigte mittels der Bleisalzmethode gelang Roos und Hinsberg bis jetzt nicht genügend, wohl aber konnten sie an dem Gemenge wieder die mild abführende Wirkung konstatieren. Im übrigen konnten sie die Untersuchungen von Nägeli und Löw aus dem Jahre 1878 bestätigen, daß

die Fettsubstanz nicht in Form freier Säuren, sondern als verseiftes Fett in der Hefe vorhanden ist. Der Gehalt daran ist ein etwas schwankender, meist beträgt er 5 Proz. der getrockneten Hefe. Über die Art der Wirkung sind nur Vermutungen möglich; vielleicht wird die Darmfäulnis durch Cerolin verringert, vielleicht werden die Fettsäuren durch das Blut in die Haut gebracht.

Literatur: Münchener med. Wochenschr. 1903, Nr. 28 u. 29; Annalen der Chemie, Bd. 193, S. 357; Pharmakologische und therapeutische Rundschau 1905, Nr. 5; R. Kossmann, Zentralblatt für Gynäkologie 1901, Nr. 22; Münchener med. Wochenschrift 1905, 930.

Chininum formicicum.

Das ameisensaure Chinin, das bisher als Arzneimittel wenig Beachtung gefunden hat, ist neuerdings von Lacroix teils unter seiner chemischen Bezeichnung, teils unter dem Namen Quinoforme als Febrifugum empfohlen worden.

Literatur: Mercks Index; Apoth.-Ztg. 1905, 937; Pharm. Ztg. 1905, 673, 706; Journ. de Chim et. Pharm. 1905, XXII, Nr. 3; Les Nouveaux Remèdes 1905, 514 ff.; Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. 1905, 321.

Clavin.

Als gemeinsames Resultat der beiden wichtigsten pharmakodynamischen Untersuchungen über das Mutterkorn, der Arbeiten von Kobert und von Jacoby, kann bezeichnet werden: 1. Die auf den Uterus wirkenden Komponenten des Mutterkorns sind imstande, Gangrän (die Sphacelinsäure Koberts und das Sphacelintoxin Jacobys) und Krampf (Koberts Cornutin) zu erzeugen, und 2. die auf den Uterus wirkenden Bestandteile des Mutterkorns sind unlöslich in Wasser. Es ist daraus sogar gefolgert worden, daß die ebengenannten Substanzen des Mutterkorns entweder überhaupt nicht oder nur als geringe, rein zufällige Beimengung in den gebräuchlichsten Mutterkornpräparaten enthalten seien. Diese werden bekanntlich meist aus wässerigen Mutterkornauszügen dargestellt, was keineswegs aus Willkür oder aus Zufall geschieht, sondern auf Grund einer ausgedehnten ärztlichen Empirie. (Infuse und Dekokte!)

Im Gegensatz zu den genannten beiden Forschern ist es nun Vahlen gelungen, aus dem Mutterkorn einen Stoff zu isolieren, der im Tierexperiment die Eigenschaft aufwies, kräftige Wehen zu bewirken und der erstens weder Gangrän, noch Krämpfe hervorruft und zweitens in H_2O löslich ist. Er nennt diesen Körper Clavin. Sei er nun ein einheitlicher oder nicht, jedenfalls beweist seine Existenz, daß die Wirkung des Mutterkorns nicht an die Gegenwart der obenerwähnten Körper gebunden zu sein scheint. Beim Verdunsten aus seiner Lösung hinterbleibt der Körper als ein mikrokrystallinisches Pulver. Aus heißer konzentrierter Lösung in Alkohol scheiden sich makrokrystallinische Prismen ab (bis 7—8 mm lang). Diese Clavinkrystalle sublimieren bei vorsichtigem Erhitzen.

In kaltem absoluten Alkohol ist das Clavin unlöslich, in Weingeist nach Maßgabe des H_2O-Gehaltes. In Äther, Essigäther und Petroläther ist es unlöslich. Clavin ist kein Alkaloid.

Auf Grund von Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen kommt dem Körper die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_4$ zu.

Salze zu bilden, gelang bisher nicht.

Das Clavin wird zu innerlichem Gebrauch wie zu subkutanen Lösungen in Tablettenform à 0.02 g von E. Merck in Darmstadt in den Handel gebracht.

Literatur: Deutsche med. Wochenschrift 1905, 32; Pharm. Centralhalle 1905, 663, 793.

Derizinöl.

Die chemische Fabrik von Dr. Nördlinger in Flörsheim bringt unter diesem Namen ein unter bestimmten Bedingungen eingedicktes Rizinusöl in den Handel. Die Darstellung ist patentamtlich geschützt und erfolgt folgendermaßen: 50 kg Rizinusöl werden bei ziemlich starkem Feuer in einer Retorte erhitzt, so daß die Temperatur nach einer Stunde ca. 300° beträgt. Man setzt die Destillation noch 1—2 Stunden fort, bis der Gewichtsverlust des Öls sich auf 5—6 kg beläuft. Bei diesem Verfahren wird ein Teil des Rizinusölsäureglycerids in Glyceride der Undecylensäure bzw. Polyundecylensäure umgewandelt.

Derizinöle sind außerordentlich viskose, fette Öle von gelber Farbe mit dem typischen Geruch der fetten Öle und einer Viskosität von etwa 140 bei 20° C (Wasser = 1), die bei —20° noch flüssig sind. Interessant ist die Veränderung, die sie bezüglich ihrer Löslichkeit dem Rizinusöl gegenüber angenommen haben. Während sich dieses bekanntlich als eines der wenigen pflanzlichen Fette in Alkohol auflöst, ist das Derizinöl hierin unlöslich, löst sich aber im Gegensatz zum Rizinusöl in reinen Kohlenwasserstoffen leicht auf. Bezüglich seiner chemischen und physikalischen Konstanten sei auf die nachfolgende Arbeit Fendlers über „Floricinöl" hingewiesen, wie das Öl früher genannt wurde.

Die Anwendung des Derizinöls ist eine sehr vielseitige in der Technik, in der Pharmazie wird es als Salbengrundlage, mit fetten Kohlenwasserstoffen gemischt, Anwendung finden, da es leicht Wasser zu binden vermag, ferner zu kosmetischen Ölen und flüssigen Seifen. Nach Berliner soll es wegen seiner leichten Sterilisierbarkeit, seiner großen Lösungsfähigkeit, sowie seiner Ungiftigkeit wegen zum Arzneiträger für subkutane Injektionen bei Behandlung der Tuberkulose brauchbar sein.

Literatur: Berichte d. D. pharm. Ges. 1904, 135; Seifensieder-Zeitung 1905, 28; Vierteljahresschr. f. pr. Pharm. 1905, 213; Pharm. Zeitung 1905, 687, 773; 1904, 31; Pharm. Centralhalle 1905, 665.

Epiosin.

Ein Präparat, welches schon vor Jahren in die Therapie eingeführt wurde, dann anscheinend nicht mehr im Handel war und neuerdings wieder in Frankreich zur Benutzung empfohlen wird, ist das Epiosin. Bei seinen Studien über die Konstitution des Morphins ist E. Vahlen zu einem Körper, Morphigeninchlorid, gelangt, der als das salzsaure Salz eines Oxyamidophenanthrens anzusehen ist. Aus dem Morphigeninchlorid läßt sich ein Imidazolderivat darstellen, dem sein Entdecker den Namen

„Epiosin“ gegeben hat. Nach dem Verfahren von Vahlen erhält man das Produkt durch zweistündiges Erhitzen eines Gemisches aus Morphigeninhydrochlorat, wässeriger 33prozentiger Methylaminlösung, absolutem Alkohol und geschmolzenem Natriumacetat in einer Druckflasche. Das Reaktionsprodukt wird eingedampft und mit Chloroform behandelt, worin sich das Epiosin sehr leicht auflöst. Das Chloroform wird verjagt, oder besser abdestilliert und der harzartige Rückstand einem Reinigungsverfahren unterworfen.

C — N — CH_3 > CH
C ——— N //

Das Epiosin besitzt die empirische Formel $C_{16}H_{12}N_2$ und schmilzt bei 195° C; es bildet prismatische Krystalle und ist in Wasser leicht löslich. Dem Epiosin sind morphinähnliche Wirkungen eigen. Nach Winternitz beginnt die therapeutische Dosis für den Erwachsenen bei ca. 0.1 g. Um den kratzenden Geschmack zu verdecken, gibt man das Epiosin in Milch oder Pillen.

Literatur: Mercks Jahresbericht 1902, 58; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 1902, 368; Realenzyklopädie IV, 705; Arends, Neue Arzneimittel u. Spez., II. Aufl., 174; Bocquillon-Limousin, Formulaire d. médicaments nouveaux 1905; Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmazie 1905, 7.

Eucodin.

Eucodin, Codeïnbrommethylat, ist die quartäre Base des Codeïns. Die Darstellung erfolgt durch die Firma J. D. Riedel, A.-G., Berlin, nach einem patentamtlich geschützten Verfahren, welches im wesentlichen darin besteht, daß man Codeïn in alkoholischer Kalilauge löst und die Lösung mit Brommethylat kocht. Es bildet große, sechsseitige, glänzende Prismen, die in Wasser leicht löslich sind und bei 260° schmelzen. Die wässerige Lösung ist farblos, von bitterem Geschmack und neutral. Formel (nach Pschorr): $C_{19}H_{24}NO_3$ Br.

H_2 Br N < CH_3 CH_3
H H_2
CH_3O H_2
H
O H_2
H
OH H

Beim Mischen von Eucodin-Zuckerlösung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rote Färbung. Eucodin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Aufbrausen und Gelbfärbung, auf Zusatz von Ferrichlorid wird die Mischung blaugrün (Codeïn dagegen blau). Fröhdes Reagens löst es mit gelbgrüner Farbe, die beim Erwärmen in braunrot übergeht (Codeïn blau). Wird Eucodin in Marquis-Kobertschem Reagens (Formaldehyd-Schwefelsäure) gelöst, so entsteht Braunfärbung, die später in blauschwarz und grün übergeht (Codeïn und Morphin violett). Wird jedoch Eucodin in Lösung angewendet, so entsteht ebenfalls Violettfärbung.

Eucodin soll eventuell als Ersatzmittel für Codeïn dienen, weil es weniger giftig ist und auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften Vorzüge zeigt. Gleich dem Apomorphin (Euporphin) vermindert auch das Codeïn durch Umwandlung von der tertiären zur quaternären Basis seine Giftigkeit.

Die pharmakologische Prüfung durch Jakoby bei Tieren zeigte, daß das Mittel für die Narkose brauchbar ist, wobei die Krampfwirkung mehr zurücktritt.

Schütze hat in 21 Fällen Eucodin an Stelle von Codeïn bei Phthisis pulmonum angewandt, und zwar in etwas größerer Dosis, als sie bei Codeïn üblich ist. In einigen Fällen schien Eucodin außer der Milderung des Hustenreizes auch eine gesteigerte Sekretionsbeförderung hervorzurufen. Größere Dosen, z. B. 0.4 g, wurden bis zu einer Beobachtungsdauer von vier Wochen vertragen.

Literatur: Medizin. Klinik 1905, 208; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie 1905, 217; Pharm. Centralhalle 1905, 595.

Fibrolysin.

Unter diesem Namen bringt E. Merck-Darmstadt ein zuerst auf Anregung von F. Mendel-Essen dargestelltes Doppelsalz aus Thiosinamin und Natriumsalizylat in den Handel. Die Einführung dieses Präparates bedeutet insofern einen Fortschritt, als damit die Schwerlöslichkeit des Thiosinamins in Wasser beseitigt ist.

Die pharmakodynamische Wirkung des Fibrolysins ist die gleiche wie die des Thiosinamins. Das Indikationsgebiet des Fibrolysins erstreckt sich auf alle diejenigen Fälle, in denen es sich darum handelt, Narbengewebe aufzulockern und zu erweichen, die Widerstandsfähigkeit zu erhöhen und Schrumpfung zu verhüten. Diese eigentümliche Eigenschaft wurde erst später entdeckt, und zwar sucht man diese Wirkung als eine lymphtreibende zu erklären, indem der Lymphabfluß in den Ductus choledochus vermehrt wird und zum Schwund des fibrinösen und sklerösen Gewebes führt. Anfangs wurde Thiosinamin gegen Tuberkulose empfohlen. Richter fand, daß unmittelbar nach der Einspritzung ein rascher Abfall der Leukocyten stattfand, dem bald darauf ein Ansteigen bis zur Leukocytose folgte. Der Hämoglobingehalt war in den meisten Fällen vermehrt. Hebra, der die Narbenerweichung als spezifische Wirkung des Thiosinamins zuerst erkannte, empfahl die subkutane Anwendung einer

15prozentigen alkoholischen Lösung. Da jedoch diese und noch verschiedene andere versuchte Arten der Applikation zu schmerzhaft waren, verfiel man auf die Kombination mit Natriumsalizylat. Da die Lösungen bei Luft- und Lichtzutritt nicht haltbar sind, werden sie in Ampullen à 2.3 ccm Lösung, entsprechend 0.2 g Thiosinamin, sterilisiert in den Handel gebracht.

Fibrolysin bildet an und für sich ein weißes, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver.

Thiosinamin, Allylharnstoff

$$SC\langle^{NH_2}_{NH \cdot C_3H_5}$$

wird erhalten durch Erwärmen von Sulfocyanallyl mit Ammoniak unter Druck bei 100°. Es bildet bei 74° schmelzende, farblose, bitterschmeckende Krystalle, die in Wasser wenig, in Alkohol und Äther dagegen leicht löslich sind.

Die Erfahrungen, die ärztlicherseits nun mit dem Fibrolysin bisher gemacht wurden, sind jedoch auch noch nicht immer gleich gute gewesen. Es erscheint daher noch fraglich, ob diese Art der Thiosinamindarreichung mit einer so reichlichen Natriumsalizylatbelastung sich dauernd wird halten können.

Literatur: Intern. dermatol. Kongreß 1892. Wien. med. Wochenschrift 1893, 28; Lüders-Thom, Neuere Arzneimittel 1906, 382; Therapeut. Monatshefte 1905. 2; Arch. f. Ohrenheilkunde 64. Bd., 107; Pharm. Ztg. 1905, 135; Münch. med. Wochenschrift 1905, 2155.

Filmaron.

Das ätherische Farnwurzelextrakt, das meistangewandte der wurmabtreibenden Mittel, ist weit davon entfernt, ein ideales Arzneipräparat zu sein. Unter seinen Mängeln stehen obenan die Schwankungen in der Wirksamkeit der verschiedenen Präparate, die schlechte Haltbarkeit, der unangenehme Geschmack und nicht zuletzt die oft beobachteten Nebenwirkungen, wie Brechreiz, Magen- und Sehstörungen. Aus dem Extr. Filicis nun eine anthelmintisch wirksame und dennoch unschädliche Substanz zu isolieren, war das Bestreben vieler Forscher. Während R. Böhm 1896 die bisherige Kenntnis der Bestandteile des Farnkrautextraktes durch verschiedene neuisolierte Körper, wie Aspidinol, Albaspidin, Aspidinin und Flavaspidsäure, alles krystallinische Körper von säureartigem Charakter, erweiterte, gelang es fast gleichzeitig dem früheren Baseler Apotheker Dr. Kraft, einen Filixkörper zu isolieren, der mit dem bisherigen in keiner Weise übereinstimmt. Es war eine amorphe Säure, welche er Filmaron nannte, und welche zu etwa 5 Proz. in einem guten Extrakte enthalten ist. Filmaron ist ein strohgelbes amorphes Pulver, mit einem Schmelzpunkt von etwa 60°; es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther, schwerlöslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Nach Kraft ist das Filmaron aufzufassen als eine Kombination von Aspidinol mit Filixsäure von der Formel $C_{47}H_{54}O_{16}$ resp. $C_{47}H_{52}O_{16}$.

```
 H3C     CH3
    \   /
     C/
    / \              O
   /   \COH          C
HOC                 / \
        C   C/         \C COC3 H7
C3 H7 COC\  /\  /|      /|
        C  HC|   COH |CH2|CO
        O    |    \    /
             |C     C
            //\CHO    OH
        HOC     CH    C
          |      |/\ //\C . CH3
C3 H7 COC\ /C   C
          C       |     CO . CH3
          |    HOC\   /
          OH         C
```

Es zeigt ausgesprochen sauren Charakter, löst sich in Alkalien und Erdalkalien, jedoch wird es in alkalischen Lösungen leicht zersetzt. Filmaron ist unter sämtlichen Substanzen der Filixgruppe diejenige, die sich am leichtesten zersetzt, und dieser Umstand ist neben seiner amorphen Form noch der Grund, warum es bei früheren Filixuntersuchungen übersehen wurde. Charakteristisch und unterscheidend von den begleitenden Extraktsäuren ist folgendes Verhalten: Filmaron muß sich völlig in Petroläther lösen, ferner schon in der Kälte, je in gleichen Gewichtsteilen CS_2, Essigäther und Äther, und es dürfen diese letzteren Lösungen auch bei längerem Stehen und in der Kälte nicht krystallinische Abscheidungen zeigen. Zur Darstellung des Filmarons, die fabrikmäßig erfolgt, wird zunächst in bekannter Weise ein ätherisches Extrakt aus Rhiz. Filicis hergestellt, aus diesem mit Hilfe von Erdalkalien die sauren Bestandteile des Extraktes in Form von Salzen isoliert und aus letzteren durch wiederholte Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln das Filmaron gewonnen.

Da der Körper als Substanz leicht die Neigung zeigt, zusammenzubacken, bringen ihn Boehringer & Söhne mit dem 10fachen Rizinusöl gemischt in den Handel. Die bisher über dieses Präparat vorliegenden therapeutischen Nachrichten lauten ermutigend.

Literatur: Arch. Pharm. 1904, 489; Therapie der Gegenwart 1905, Heft 10; Therap. Monatshefte 1904, Heft 8; Pharm. Ztg. 1904, 327; Pharm. Centralhalle 1905, 371.

Formicin.

Als ein neues Antiseptikum brachten Kalle & Co., A.-G.-Biebrich, eine Formaldehydverbindung auf den Markt, die sie Formicin benennen. Es ist das Formaldehydacetamid und wird durch Einwirkung des Formaldehyds oder seiner Polymeren auf Acetamid dargestellt.

Darstellung: Der Formaldehyd gelangt vorteilhaft in Form von Trioxymethylen oder Paraformaldehyd zur Anwendung. Die Einwirkung des Formaldehyds kann in der Weise erfolgen, daß man entweder die

Säureamide mit Trioxymethylen bzw. Paraformaldehyd kurze Zeit in offenen oder geschlossenen Gefäßen erhitzt, oder indem man auf die wasserlöslichen Säureamide die molekulare Menge Formaldehyd in Form seiner wässerigen Lösung (Formalin) gleichfalls in offenen oder geschlossenen Gefäßen bei etwa 100° bei Abwesenheit von Säuren einwirken läßt. Man kann auch schließlich in der Weise zum Ziele gelangen, daß man in die Säureamide die erforderliche Menge gasförmigen Formaldehyd einleitet. Den Vorzug von diesen Methoden verdient die erste, da sie die Verbindungen in der besten Ausbeute und reinsten Form liefert, während bei den anderen Darstellungsweisen die Ausbeute weniger günstig und eine Reinigung von geringen Mengen mitentstandener Amide erforderlich ist.

Nach G. Fuchs ist die wahrscheinlichste Formel $R - CO - N \begin{smallmatrix} / H \\ \backslash CH_2OH \end{smallmatrix}$

bzw. entsprechend der Enolformel der Amide $R - C \begin{smallmatrix} /\!/ NH \\ \backslash O - CH_2 - OH \end{smallmatrix}$.

Nach Ansicht von A. Voswinkel (schriftliche Mitteilung) handelt es sich bei dem Formicin nicht um methylolartige Produkte, da diese nicht beim Behandeln von niederen Säureamiden (C_5 inkl.) mit Formaldehyd in saurer wie alkalischer Lösung entstehen, sondern um Methylenverbindungen. Nach dem Kalleschen Patent 164.610 entsteht eben Methylendiacetamid (Berichte XXV, 310), $CH_2.(NH\,CO\,CH_3)_2$.

Eigenschaften: Zwar läßt sich die Verbindung, wenn auch umständlich, krystallinisch gewinnen, doch wird sie schon wegen ihrer großen Hygroskopizität als farblose sirupartige Flüssigkeit in den Handel gebracht. Spez. Gew. = 1.24—1.26. Mit H_2O, Alkohol, Chloroform ist das Formicin in jedem Verhältnis mischbar. Glyzerin löst es reichlich, Äther nur in Spuren. Mit Olivenöl entsteht trotz des verschiedenen spezifischen Gewichtes eine ziemlich beständige Emulsion. Es besitzt einen geringen eigenartigen Amingeruch und ganz schwach saure Reaktion. Die Lösungen greifen im Gegensatz zu Formaldehyd Metalle (Instrumente) nicht an. Die wichtigste Eigenschaft des Formicins ist seine leichte Spaltbarkeit unter Entwicklung von feuchtem Formaldehyd. In wässeriger Lösung beginnt sie schon bei 30°, wird dann bei steigender Temperatur immer stärker und läßt beim Kochen Ströme von Formaldehyddämpfen entweichen.

Formicin und seine Lösungen lassen Tollenssche Silberlösung (bekanntlich ein sehr empfindliches Reagens gegen freies Formaldehyd) bei Zimmertemperatur zunächst unverändert und erst nach längerem Stehen tritt geringe Bräunung und Reduktion ein. Beim Erwärmen tritt natürlich Silberabscheidung ein. Wird Formicin mit Natronlauge erhitzt, so entwickelt es Ammoniak. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Formaldehyd abgespalten.

Pharmakologisches: Nach E. Koch-Aachen übt Formicin energische bakterizide bzw. desinfizierende Wirkungen aus. Andrerseits wurde an Tierversuchen seine Unschädlichkeit festgestellt.

Bei der klinischen Prüfung hat sich das Formicin brauchbar als Ersatz des Jodoformglyzerins zur Injektion in tuberkulöse Gelenke und

Weichteile erwiesen, aber auch als Desinfiziens und Desodorans infizierter Höhlen und Flächen, bei Cystitis zu Blasenspülungen in 2prozentiger, nicht zu warmer Lösung; zu feuchten Verbänden und als Dauerdesinfiziens zur Bereitung aseptischer Körperflächen ist das Formicin ebenfalls benutzt worden.

Literatur: Pharm. Zeitung 1905, Nr. 76; Deutsche med. Wochenschrift 1905, Nr. 40; Münch. med. Wochenschrift 1905, 2037.

Fortossan.

Unter diesem Namen kommt ein Phytinpräparat (s. d.), welches des besseren Geschmackes wegen mit Milchzucker versetzt und in Tablettenform gebracht ist, durch die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel in den Handel.

Glycogen.

Glycogen, die „Leberstärke", wird in letzter Zeit mehrfach als Arzneimittel empfohlen, nachdem Bouchard-Paris festgestellt hat, daß dem Glycogen ganz besondere „giftlösende" antitoxische Wirkungen insofern zukommen, als es dem Organismus eine besondere Widerstandskraft gegen Intoxikationen von Bakterien und Gewebegiften verleihen soll. Nach den Angaben von Laumouier ist Glycogen bei Diabetikern indiziert. Von J. de Nittis wurde es zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten überhaupt empfohlen.

Glycogen, $(C_6H_{10}O_5)_n$, ist ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in Wasser opalisierend löst, in Alkohol unlöslich ist. Die sonstigen Eigenschaften und Identitätsreaktionen dieses ja schon lange bekannten Körpers anzuführen, erübrigt sich.

Die Darstellungsmethoden aus der Leber, aus dem Muskelfleisch und besonders aus dem Pferdefleisch sind mannigfaltig und laufen meist darauf hinaus, daß man die betreffenden Fleischteile mit Wasser auskocht, gelöste Eiweißsubstanzen ausfällt, die anorganischen Salze mittels Dialyse entfernt und das Glycogen mit Alkohol ausfällt.

Die Darreichung geschieht entweder als Pulver oder in Pillenform. Die subkutane Anwendung (0.07—0.16 g) widerrät Byla, da sie sich als sehr schmerzhaft erwiesen hat.

Literatur: Répertoire de Pharmacie 1905, 500; G. Arends, Neue Arzneimittel u. Spez. 1905, 230; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 9; Münch. med. Wochenschrift 1905, 1062, 1256, 1506.

Hippol.

Die Einführung der Methylenhippursäure, des Hippols, in den Arzneischatz beruht auf seiner Eigenschaft, Formaldehyd leicht abzuspalten. Von A. Nicolaier ist das Präparat als Harnantiseptikum bei bakteriellen Erkrankungen der Harnorgane angewendet worden. Es wird von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin in den Handel gebracht.

Die Darstellung (D. R. P. Nr. 148669) erfolgt in der Weise, daß man Hippursäure in konzentrierter Schwefelsäure löst und polymeren Formaldehyd im Überschuß zufügt, oder daß man Hippursäure mit Formaldehydlösung mit oder ohne Anwendung von Kondensationsmitteln erhitzt. (Vgl. auch Pharm. Ztg. 1904, 26.)

Hippol bildet farblose, prismatische Krystalle, $C_6H_5CO . N \left\langle \begin{matrix} CH_2 . COO \\ CH_2 \end{matrix} \right\rangle$, Schmp. 151°, die geruch- und geschmacklos sind, in Wasser sich nur schwer lösen, leicht jedoch in kaltem Chloroform und beim Erwärmen in Benzol, Alkohol und Essigäther löslich sind.

Die Identitätsreaktionen des Hippols beruhen natürlich neben dem Nachweis seiner physikalischen Eigenschaften auf der Feststellung seiner Komponenten, des Formaldehyds und der Hippursäure.

Die Methylenhippursäure hat sich ungiftig gezeigt, es können daher größere Dosen genommen werden. Bei Blasenentzündung gab Nicolaier viermal täglich 1.5 g.

Literatur: Pharm. Ztg. 1905, 30; Therap. Monatshefte 1905, 7.

Histosan.

Aus dem chemischen Laboratorium von Dr. H. C. Fehrlin in Schaffhausen (Schweiz) ist unter dem Namen Histosan ein neues Guajakol-Eiweißpräparat hervorgegangen, welches hauptsächlich zur Bekämpfung der Tuberkulose dienen soll.

Die Darstellung, durch D. R. P. Nr. 162656 geschützt, erfolgt fabrikmäßig durch Einwirkung von Guajakol auf Eiweißlösungen, und zwar gibt die Patentschrift folgende Darstellungsbeispiele an:

1. 1 kg Eieralbumin wird in 10 Liter Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren oder Schütteln 650 g geschmolzenes oder in Alkohol gelöstes Guajakol eingetragen. Die dadurch entstehende Emulsion erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei, während der betreffende Brenzkatechinäther verschwindet. Das gallertartige, weiße Reaktionsprodukt wird entweder unmittelbar oder nach kurzem Erwärmen abgesaugt oder abgeschleudert und dann getrocknet. Das Trocknen wird am besten bei niedriger Temperatur in einem mit Rührwerk und Kühler versehenen Vakuumtrockenapparat vorgenommen; das Destillat, welches geringe Mengen Guajakol teils suspendiert, teils gelöst enthält, wird mit dem vorher erhaltenen Schleuderwasser zusammen für die nächste Portion verwendet. Das auf diese Weise getrocknete Produkt wird schließlich noch mehrere Stunden auf 115—120° erhitzt, um es für den Magensaft gänzlich unverdaulich zu machen. Es wird dann noch mit einem indifferenten Lösungsmittel, wie Toluol u. dgl., einige Male gewaschen und dann wieder getrocknet und bildet dann ein hellbraunes Pulver, welches etwa 25 Proz. Guajakol in fester Bindung enthält und in Geruch und Geschmack schwach an den verwendeten Brenzkatechinäther erinnert. 100 g Eiweiß geben etwa 80 g Guajakolalbuminat.

2. Man löst 650 g Guajakol in der entsprechenden Menge einer stark verdünnten Natronlauge und gibt diese Lösung zu einer solchen von 1 kg Eialbumin in 10 Liter Wasser. Darauf säuert man unter be-

ständigem Umrühren mit verdünnter Salzsäure an, erwärmt noch auf dem Wasserbad, schleudert das Koagulum ab, wäscht aus, trocknet es zuerst bei niedriger Temperatur und erhitzt schließlich auf 115—120°.

3. 1 kg Kaseïn wird mit 2 kg Alkohol und 150 g Guajakol mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet; es liefert so ein dem Kaseïn ganz ähnliches, jedoch etwas dunkler gefärbtes Pulver.

Nach Fehrlins Angaben sollen drei Atome H durch Guajakol substituiert sein. Formel: $C_{72}H_{109}(C_6H_4OCH_3)_3N_{18}SO_{22}$.

Histosan bildet ein hellbraunes Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, das in Wasser, Weingeist, Äther und Säuren unlöslich, in Alkalien dagegen löslich ist. Lösung wird auch im menschlichen Organismus durch den alkalischen Darmsaft hervorgerufen, und auf dieser Spaltung beruht die antiseptische Wirkung des Histosans.

Neben der günstigen Wirkung bei tuberkulösen Prozessen, bei denen chirurgische Eingriffe stattgefunden haben, konnte Joos-Schaffhausen noch feststellen, daß sich bisher niemals eine Intoleranz gegen dieses Mittel bemerkbar machte. Ebenso günstige Mitteilungen liegen aus dem Kantonsspital Winterthur von R. Stierlin neuerdings vor. Auch muß noch erwähnt werden, daß das Histosan sehr gute Dienste bei akuter und chronischer Diarrhoë bisher leistete.

Die Darreichung erfolgt in Gaben von 0.5 g dreimal täglich, bei Kindern 0.25 g, in Pulver oder Oblaten. Auch kommt das Präparat in Sirupform in den Handel.

Literatur: Geschäftsberichte C. Fr. Haussmann, St. Gallen: Therap. Monatshefte 1905, 576; Apotheker-Zeitung 1905, 919; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 325.

Indoform.

Ein Präparat, dessen Wirksamkeit auf die Abspaltung von Formaldehyd im alkalischen Darmsaft beruht, ist der von der Fabrik Fritz Schulz in Leipzig unter dem Namen Indoform in den Arzneischatz eingeführte Methylenglykolsalizylsäureester (oder Salizylsäuremethylenacetat).

$$C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_4\begin{cases} O.CH_2COOCH_3 \\ COOH \end{cases}$$

Die Darstellung erfolgt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Acetylsalizylsäure. Das Indoform stellt ein weißes, bei 108—109° C schmelzendes Pulver vor, das in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich ist und einen säuerlich adstringierenden Geschmack besitzt.

Als Identitätsreaktionen wäre außer dem Schmelzpunkt noch der Nachweis der Komponenten, der Salizylsäure und des Formaldehyds, zu erbringen.

Die Wirkung des Mittels dürfte folgendermaßen zustande kommen: Bei der Verseifung des Esters mit alkalischen Flüssigkeiten wird zuerst ein Alkohol-Methylenglykol abgespalten und aus diesem Alkohol wird dann allmählich Formaldehyd frei. Die wässerige Lösung ist ein vorzügliches Mittel gegen Harnsäure, dabei hat sich Indoform als absolut unschädlich erwiesen.

Indiziert ist das Salizylsäuremethylenacetat wegen seiner harnsäurelösenden Eigenschaften besonders bei Gicht mit typischer Knotenbildung, ferner bei Ischias und überall dort, wo man nicht gleich Morphium anwenden will, z. B. Zahnschmerzen, Neuralgien etc. Die Darreichung erfolgt in Pulvern oder Tabletten à 0.5 g.

Literatur: Mitteilung der Firma; Apotheker-Zeitung 1905, 328.

Jothion.

Ein Jodpräparat, welches bei perkutaner Applikation die Einführung beträchtlicher Mengen Jod gestattet, ist das Jothion der Elberfelder Farbenfabriken. Unter diesem Namen ging früher ein Sesamöl-Jodpräparat, welches jedoch jetzt nicht mehr im Handel ist. Das neue Jothion wird beschrieben als ein Dijodhydroxypropan $C_3 H_5 OHJ_2$; es stellt eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit vor vom spez. Gew. 2.4—2.5. In Glyzerin 1 : 20, in Olivenöl 1 : 1.5, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Wasser löslich. In Benzin ist es fast unlöslich. In wässeriger Lösung sowie bei Gegenwart von Säuren wird es nur langsam zersetzt, leicht jedoch von Alkalien, selbst doppelkohlensaurem Natron von der Stärke der Blutalkaleszenz (0.5). Der Gehalt an Jod ist jetzt etwa 80 Proz.

Für unzulässig wird die interne oder subkutane Anwendung des Präparates erachtet wegen der starken Reizwirkungen.

Das Jothion soll, äußerlich angewendet, dazu dienen, sowohl die innerliche Darreichung von Jodpräparaten, besonders des Kaliumjodids, sowie die äußerliche Verwendung von Jodtinktur, Jodvasolimenten, Jodfetten etc. zu ersetzen. Infolge seiner schnellen Resorbierbarkeit kann Jod nach einer einmaligen Einreibung von 5 g Jothion bereits $^3/_4$ Stunden später im Speichel und etwa 2 Stunden später in Harn nachgewiesen werden.

Literatur: Archiv für Dermat. und Syphilis, Bd. LXXIV, Heft 273; Die Heilkunde, IX. Jahrgang, 10. Heft; Apotheker-Zeitung 1904, 839; Münch. med. Wochenschrift 1905, 730, 839, 1159, 1650, 2370; Wien. med. Wochenschr. Nr. 28, 1904 und Arch. f. Dermatol. u. Syphilis, Bd. 75, H. 2 u. 3, 1905; Deutsche med. Wochenschrift Nr. 24, 1905; Arch. für Dermat. und Syphilis, Bd. 74, Heft 2 u. 3, 1905: Orvosok Lapja Nr. 18, 1905; Pharmak. und Therap. Rundschau Nr. 8, 1905; Wiener klin. Wochenschr. Nr. 3, 1905; Wiener klin. Wochenschr. Nr. 12, 1905 und Heilkunde Nr. 7, 1905; Österr. Zeitschrift für Stomatologie Nr. 3, 1905; Therap. Monatshefte, Nr. 4, 1905 und Arch. f. Dermat. und Syphilis, Bd. 74, Heft 2 u. 3, 1905 (pharmakol.); Berl. klin. Wochenschr. Nr. 23, 1905 (pharmakol.).

Lactoserve.

Die therapeutischen Erfolge, die man häufig bei Darmkrankheiten und Ernährungsstörungen im Säuglingsalter mit der Buttermilch erzielt hat, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die zahlreichen, durch die Buttermilch in den Magendarmkanal eingeführten Milchsäurebakterien die Tätigkeit und Vermehrung der pathogenen Keime hindern. Um nun ein Präparat zu erzeugen, welches immer gleichmäßige Zusammensetzung einerseits und lebende Milchsäurebakterien andrerseits besitzt, dampfen C. F. Boehringer & Söhne-Waldhof b. Mannheim ein pasteurisiertes Gemisch von Vollmilch und Magermilch, welches sie bis zu einem bestimmten Grade der Milchsäuregärung unterworfen haben, im Vakuum bei 50° C zur Trockne ein und bringen dieses Produkt mit Zucker, Mehl etc. ver-

setzt als Konserve unter dem Namen Lactoserve mit einem Milchsäuregehalt von 3 Proz. in den Handel.

Literatur: Berliner klinische Wochenschr. 1905, Nr. 29; Lüders-Thom, Die neueren Arzneimittel, 1906, II, 312; Pharm. Ztg. 804.

Lenicet.

Unter diesem Namen bringt Dr. R. Reiss, Chemische Fabrik, Berlin das von ihm dargestellte schwerlösliche basische Aluminiumacetat in den Handel. Die Darstellung ist durch D. R. P. Nr. 160348 geschützt und erfolgt folgendermaßen: Man gewinnt eine hochwertige Form eines fast unlöslichen Aluminiumacetats mit einem Gehalt von etwa 72 Proz. Essigsäure, wenn man die wässerigen Lösungen der Aluminiumacetate üblicher Konzentration von etwa 5 Proz. Gehalt an mit reichlich Essigsäure versetzt und unter Umrühren kocht. Die Fällung des basischen Acetats geht sehr schnell vonstatten und ergibt eine große Ausbeute. Sie kann durch erhöhte Konzentration der Aluminiumacetatlösungen begünstigt werden. Die gleiche Form eines hochwertigen, unlöslichen Aluminiumacetats wird erhalten, wenn man die wässerigen Lösungen der neutralen Acetate unter Druck erhitzt, wodurch die Entstehung der basischen Verbindungen vermieden und eine reiche Ausbeute erzielt wird. Der Niederschlag wird in beiden Fällen in bekannter Weise getrennt, gewaschen und getrocknet. Er bildet ein mild adstringierend wirkendes ungiftiges Exsikkans, das bei der Anwendung Essigsäure und nur Spuren von Acetat abspaltet.

Lenicet ist ein schneeweißes, höchst feines, sehr voluminöses Pulver, das sich nur schwer und wenig in Wasser löst und vollkommen ungiftig ist. Es ist luft- und lichtbeständig, nicht hygroskopisch und hat einen schwach säuerlichen Geruch. Mit schwachen Säuren, wie Wein-, Zitronensäure, Borsäure geht es reichlicher in Lösung wie in Wasser — in diesem spaltet es langsam, aber ununterbrochen geringe Mengen eines sauren Aluminiumacetats ab, welches in Lösung geht und sehr reaktionsfähig ist —, ebenso ist es auch in alkalischen Flüssigkeiten leichter löslich.

Nach Lengefeld hat es sich bei der Behandlung übermäßiger Schweißabsonderung bewährt, seine Anwendung ist überhaupt bei allen, mit starken Absonderungen verbundenen Erkrankungen der Schleimhäute angezeigt.

Literatur: Münch. med. Wochenschr. 1905, 1841; Deutsche med. Wochenschrift 1905, 36; Pharm. Ztg. 1905, 782, 885, 887.

Lentin.

Während das bisher nur als Reagens benutzte Phenolphthaleïn neuerdings unter dem Namen Purgen (s. d.) als Purgans Eingang in die Therapie gefunden hat, scheint das ebenfalls als Reagens seither gebrauchte Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ (Metadiamidobenzol) entgegengesetzte, nämlich antidiarrhoische Wirkungen zu besitzen. Unter dem Namen Lentin wird dieser Körper als salzsaures Salz von E. Merck-Darmstadt neuerdings eingeführt. Bekanntlich gibt Metadiamidobenzol mit salpetriger Säure bei Gegenwart von HCl oder SO_4H_2 Triamidoazobenzol,

Bismarckbraun, $C_6 H_4 NH_2 . N . C_6 H_3 (NH_2)_2 . HCl$. Schon 1893 wies Reidemeister beim Auftreten der Cholera asiatica auf die nitritbindende Eigenschaft dieses Körpers hin.

Boye hat das Mittel bei mit Diarrhöe einhergehenden Verdauungsstörungen versucht, Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Der Urin nahm bei der Darreichung von Lentin eine tiefdunkelbraune Färbung an, und zwar hatte es den Anschein, als ob die Intensität der Färbung mit der Schwere der Erkrankung proportional sei. Bei einigen chronischen Darmleiden, sowie bei den Diarrhöen der Phthisiker versagte es. Es ist wahrscheinlich, daß die stopfende Wirkung durch die desinfizierende Einwirkung auf den Darminhalt ähnlich wie bei Kalomel oder Wismut zustande kommt. Dosis für Erwachsene: Dreimal täglich 0.1 g. (Höhere Dosen als 0.9 g pro die sollen nicht gegeben werden). Nach Fränkel (Arzneimittelsynthese, II. Aufl., 116) sind die Phenylendiaminchlorhydrate sehr giftig.

Literatur: Therapeut. Monatshefte 1905, 366; Pharm. Zeitung 1905, 190, 309, 370; Münch. med. Wochenschrift 1905, 887.

Levurargyre.

Mit dem Namen Levurargyre bringt die Firma Adrien & Co., Paris, ein von ihr dargestelltes Quecksilbernukleoproteïd in den Handel, welches auf biochemischem Wege gewonnen wird.

Darstellung: Nach Stassano entsteht dieser Körper, wenn man lebende Bierhefe allmählich an Quecksilberchlorid gewöhnt. Die Hefe vermag dann eine nicht unbeträchtliche Menge Quecksilber zu binden, ohne daß sie durch das Quecksilberchlorid abgetötet wird. Ist das Maximum der Aufnahme erreicht, so wird sie gesammelt, gewaschen und getrocknet. Mit Hilfe einer schwachen Alkalilösung entzieht man dann der Hefe durch Digestion das Quecksilbernukleoproteïd.

Im trockenen Zustande bildet Levurargyre schöne glänzend schwarze Krystallschüppchen, zerrieben ein braunes Pulver; in wässeriger Lösung ist es eine klare, durchsichtige, rotbraune Flüssigkeit von spez. Gew. bei 18^0 1.012.

Eigenschaften: Da das Quecksilber hier in organischer Bindung vorhanden ist, kann es durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht ohne weiteres gefällt werden. Nach L. Jullien, der therapeutische Versuche mit diesem Präparat bei Syphilitikern angestellt hat — 2 ccm einer 1prozentigen Lösung täglich subkutan —, ist es sehr wertvoll zur Heilung der Syphilis, da nicht nur das Quecksilber in einer weniger toxischen Form, sondern auch der Phosphor und die organischen Stickstoffverbindungen, welche in der Hefezelle enthalten sind, energisch zur Wirkung kommen.

Literatur: Apotheker-Zeitung 1904, 635; Nouv. remèdes 1904, 343; Répert. de Pharm. 1904, 377; Presse médic. 1904, 508; Pharm. Ztg. 1905, 209.

Lysargin.

Das Lysargin ist ein kolloidales, wasserlösliches Silber, das nach einem Verfahren von C. Paal mit Hilfe gewisser Eiweißspaltprodukte (Protalbin- und Lysalbinsäure) dargestellt wird. Es bildet stahlblauglänzende

Schollen, die sich leicht und reichlich in warmem Wasser auflösen. Die Lösungen sind gelbbraun, klar, gut filtrierbar und haltbar. Das Lysargin findet in der Chirurgie als Desinfiziens Anwendung, ferner in der Therapie der septisch- und pyämisch-infektiösen Krankheiten. Darreichung entweder perkutan als Salbe oder intravenös.

Metakalin.

Unter dem Namen Metakalin bringen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, ein festes Kresolseifenpräparat in den Handel, welches aus einer Mischung von 80 T. einer neuen Doppelverbindung von 3 Molekülen Metakresol mit einem Molekül Metakresolkalium und 20 T. fester Seife besteht; da die genannte Doppelverbindung, welche bei 85—86° C schmilzt, ihrer Formel:

$$3\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}\diagup OK\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

entsprechend 91.9 Proz. Metakresol enthält, so sind in dem Metakalin 73.5 Proz. Metakresol vorhanden.

Das Metakalin selbst wird aus der neuen Kresolverbindung durch Mischen mit 20 Proz. gepulverter medizinischer Seife erhalten. Es bildet ein fast weißes Pulver, welches beim Aufbewahren infolge Verfärbung des wirksamen Bestandteils gelb wird. Es löst sich in 1—2 T. Wasser leicht und klar auf. Bei weiterem Verdünnen trübt sich die Lösung, um sich in der 9—10fachen Wassermenge wieder völlig zu klären; sie läßt sich alsdann beliebig weiter verdünnen. Der Geruch ist der des Metakresols.

Die Kresolbestimmung im Metakalin gestaltet sich nach G. Wesenberg folgendermaßen:

0.75 bis höchstens 1 g Metakalin (genau gewogen) werden im 500 ccm-Maßkolben in etwa 400 ccm Wasser gelöst, dann mit etwa 1 g Zinksulfat versetzt und zur Marke aufgefüllt; nach dem Umschütteln filtriert man die Zinkseife durch ein trockenes Filter ab und bestimmt den Kresolgehalt nach Koppeschaar in 50 ccm Filtrat.

Der Nachweis des Metakresols beruht darauf, daß von den drei isomeren Kresolen, nachdem sie in die Sulfosäuren verwandelt sind, nur das Metakresol beim Behandeln mit Salpetersäure ein Trinitro-Produkt liefert, während das Ortho- und Parakresol dabei (nach Raschig wohl zu Oxalsäure) verbrennen. Das Trinitro-meta-Kresol wird schließlich nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und gewogen. (Vgl. Über ein festes Kresolseifenpräparat: „Metakalin" von G. Wesenberg-Elberfeld.) Das Metakalin soll also als Ersatz für Liquor Cresoli saponatus bzw. Lysol dienen.

Literatur: Centralblatt für Bakteriologie 1905, 612 ff. und 740 ff.; Vierteljahresschrift für prakt. Pharmazie 1905, 109.

Mucogen.

Mit dem Namen Mucogen wird die Chlorverbindung des Dimethylphenyl-p-ammonium-β-oxynaphtoxazins bezeichnet, welche man durch Kon-

densation eines Dinaphtols mit einem Nitrosodimethylamin erhält. Die Reaktion verläuft — von den Zwischenprodukten abgesehen — z. B. nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_8O_2 + 3\,C_8H_{11}N_2OCl = \boxed{2\,C_{18}H_{15}N_2O_2Cl} + C_8H_{13}N_2Cl + 3\,H_2O$$

```
                      H       H
                      C   N   C
                 HC /  \C /\C /  \CH
        CH3 \       |    |    |    |
        CH3 —> N = C \  C   C   C
         Cl          \/ \ / \/ \ \CH
                      C   O   C|    |
                      H     HC \   /COH
                                 \/
                                 C
                                 H
```

Es bildet blaue Kristalle, ist kaum löslich in H_2O, löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Mucogen wird durch reduzierende Substanzen wie naszierenden Wasserstoff zu einer sehr unbeständigen Leukoverbindung reduziert. Seine Wirkung soll darauf beruhen, daß es im Darm reichliche Schleimabsonderung erzeugt, die ihrerseits die Stuhlentleerung begünstigt.

Dosierung: Wird in Pulvern 0.1—0.3 g verabreicht.

Literatur: Apotheker-Zeitung 1905, 374; Bulletin de pharm. du Sud-Est 1905, 183; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 111.

Natrium perboricum.

Durch Einwirkung von Borsäure auf Baryumperoxydhydrat erhält man nach Étard eine Verbindung von der Zusammensetzung $B_2O_5Ba + 3\,H_2O$. Läßt man hingegen Borsäure auf Natriumperoxyd einwirken, so erhält man nach Jaubert Verbindungen von ganz anderer Zusammensetzung. Trägt man ein Gemisch von 248 g krystallisierter Borsäure und 78 g Natriumperoxyd allmählich und unter Umrühren in 2 Liter kalten Wassers ein, so löst sich zunächst alles auf, bald scheiden sich jedoch Krystalle aus, die nach dem Trocknen bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur 4.17 Proz. aktiven Sauerstoff zu entwickeln vermögen und deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $B_4O_8Na_2 + 10\,H_2O$ entspricht. Sie liefern beim einfachen Lösen in Wasser ohne Zusatz von Säure H_2O_2. Krystallisiert man dieses von Jaubert Perborax genannte Natriumperborat, so nehmen die anfangs erhaltenen kleinen Krystalle bei jeder Krystallisation mehr an Sauerstoff auf, so daß man schließlich ein Präparat bekommen soll, das mehr wie 10 Proz. aktiven Sauerstoff enthält. Ein anderes Verfahren, welches rascher zum Ziele führen soll, ist die Behandlung mit einer bestimmten Menge Mineralsäure. Die Darstellung gestaltet sich demgemäß folgendermaßen:

Man zerlegt den Perborax durch berechnete Mengen einer Mineralsäure dergestalt, daß man die Hälfte des im Perborax enthaltenen Natriums mit der betreffenden Säure sättigt. Um ein leicht lösliches Salz

neben der freigewordenen Borsäure zu erhalten, wird man zweckmäßig Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure verwenden. Das gebildete Salz und die freigewordene Borsäure bleiben in Lösung, während der Perborax auskrystallisiert.

Es resultiert ein Salz von der Formel: $BO_3Na + 4H_2O$. Diese Verbindung ist sehr beständig und erleidet durch die CO_2 der Luft keine Veränderung. In H_2O von 50—60° löst es sich ziemlich leicht, doch wird es hierbei schon etwas zersetzt; bei 100° ist die O-Entwicklung sehr stürmisch.

Da sich das trockene Pulver sehr gut hält und man andrerseits damit in der Lage ist, sich ex tempore eine Wasserstoffsuperoxydlösung zu bereiten, wird dieses Natriumperborat für verwendbar in der Chirurgie gehalten. Nach Kischensky wird es auch als Darmantiseptikum verwendbar sein.

Tabletten dieses Salzes werden neuerdings unter dem Namen Euzon von der chem. Fabrik vorm. E. Schering-Berlin in den Handel gebracht.

Literatur: Apotheker-Zeitung 1905, 66; L'Union pharmac. 1905, 1; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie 1905, 23.

Novargan.

Ein neues Silberproteïnat wurde von der Firma von Heyden in Radebeul unter dem Namen Novargan in den Handel gebracht, dessen Darstellung bis jetzt als Geheimnis bewahrt wird.

Das Novargan bildet ein feines gelbweißes Pulver, welches in Weingeist, Äther, Chloroform unlöslich, dagegen in Wasser sehr leicht mit neutraler oder schwach alkalischer Reaktion zu einer rotbraunen Flüssigkeit löslich ist. Es enthält 10 Proz. organisch gebundenes Silber und 75.6 Proz. Eiweißverbindungen (Aufrecht); da das Silber in maskierter Form vorhanden ist, kann der Nachweis erst nach dem Zerstören der organischen Substanz geführt werden.

Novargan besitzt desinfizierende und entsprechend seinem hohen Silbergehalt bakterizide, besonders gonokokkentötende Wirkung. Als besonderer Vorteil wird dem Präparat neben dem hohen Silbergehalt nachgerühmt, daß es nicht durch alkalische Flüssigkeiten, wie Blutserum und Gewebsflüssigkeiten, auch nicht durch Salzsäure und Chlornatriumlösungen ausgefällt wird. Es soll dadurch eine größere Tiefenwirkung als bei ähnlichen Präparaten hervorgerufen werden.

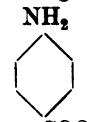
Literatur: Monatsschrift für Hautkrankheiten und sexuelle Hygiene 1904, Nr. 9; Deutsche Medizinal-Zeitung 1905, Nr. 8; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 22.

Novocaïn.

Unter dem Namen Novocaïn bringen die Höchster Farbwerke ein neues Lokalanästhetikum in den Handel, welches seiner chemischen Zusammensetzung nach als das Monochlorhydrat des p-Amidoäthylaminoäthanolesters aufzufassen ist. Das Darstellungsverfahren soll in der Hauptsache darin bestehen, daß man den p-Aminobenzoësäurechloräthylester mit Diäthylamin umsetzt. Novocaïn stellt farb- und geruchlose Nädelchen vor, vom Schmp. 156°, die in gleichen Teilen kaltem Wasser löslich sind. Die Lösungen, die etwas bitter schmecken und auf der Zunge eine

vorübergehende Unempfindlichkeit hervorrufen, reagieren neutral und lassen sich ohne Zersetzung sterilisieren.

NH_2



$COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 . HCl$

Ätzende und kohlensaure Alkalien scheiden aus Novocaïnlösungen die freie Base als eine farblose, bald krystallinisch werdende, ölige Flüssigkeit aus. Novocaïn gibt ferner die allgemeinen Alkaloidreaktionen.

Die pharmakologische Untersuchung des Novocaïns ergab folgende Resultate: Das Mittel besitzt dieselbe Wirkung auf periphere sensible Nerven wie das Cocaïn; die 0.25prozentige Lösung reicht aus, um selbst dicke Nervenstämme, wie z. B. den Nervus ischiadicus in ca. 10 Minuten zu anästhesieren. Lokal angewandt, zeigt das Novocaïn keine Nebenwirkungen.

Aus den angestellten Versuchen soll hervorgehen, daß das Novocaïn bei der Anwendung ca. 6mal weniger giftig als Cocaïn und 3mal weniger giftig als Stovaïn ist.

Die pharmakologische und klinische Prüfung ergab ferner, daß Novocaïn die Wirkung des Suprarenins (der wirksamen Substanz der Nebennieren) nicht nur nicht abschwächt, sondern sie im Gegenteil steigert. Dieses Verhalten des Novocaïns ist bemerkenswert, da durch die Arbeiten von Braun, Bier u. a. der Nachweis erbracht wurde, daß ein Zusatz von Suprarenin zu den Lösungen von Lokalanästheticis für ihre Wirkung von großer Bedeutung ist.

Die Indikationen des Novocaïns sollen die gleichen sein wie beim Cocaïn.

Zu Gewebsinjektionen in der Chirurgie bedient man sich der von Prof. Braun angegebenen vier Novocaïn-Suprareninlösungen.

Lösung I: Novocaïn 0.25 g — Physiologische Kochsalzlösung 100.0 — Suprareninlösung (1:1000) 5 Tropfen.

Lösung II: Novocaïn 0.25 g — Physiologische Kochsalzlösung 50.0 — Suprareninlösung (1:1000) 5 Tropfen.

Lösung III: Novocaïn 0.1 g — Physiologische Kochsalzlösung 10.0 — Suprareninlösung (1:1000) 10 Tropfen.

Lösung IV: Novocaïn 0.1 g — Physiologische Kochsalzlösung 5.0 — Suprareninlösung (1:1000) 10 Tropfen.

Lösung II zur Hälfte mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt, gibt Lösung I; Lösung IV zur Hälfte mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt, Lösung III.

Zur Infiltrationsanästhesie und Anästhesierung dicker Gewebsschichten dienen die Novocaïn-Suprareninlösungen I und II; zur zentralen Anästhesierung von Leitungsbahnen und größerer Nervenstämme, sowie zur Zahnextraktion die Lösungen III und IV.

Zur Medullaranästhesie werden nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen am besten 5prozentige Novocaïn-Suprareninlösungen verwandt, welche in je 3 ccm enthalten:

0.15 g Novocaïn — 5 Tropfen Solut. Suprarenin. boric. 1:1000 (entsprechend 0.000325 g Suprarenin. boric.) — ad 3 ccm Aq. dest. sterilis.

In der Augenheilkunde finden 1—5—10prozentige Novocaïnlösungen Verwendung.

In der Rhino-Laryngologie, zur Anästhesierung der Schleimhäute, werden 5—10prozentige, zur Anästhesierung des Larynx und Pharynx 10—20prozentige Novocaïnlösungen angewandt, welchen gegebenen Falles pro 1 ccm 3 Tropfen der Solut. Suprarenin. boric. oder hydrochloric. 1:1000 zugesetzt werden.

In der zahnärztlichen Praxis kommen 1—2prozentige Novocaïnlösungen zur Anwendung. Für 1—2 Extraktionen gebraucht man 1—2 ccm der 2prozentigen Novocainlösung, der 2—3 Tropfen der Solut. Suprarenin. boric. 1:1000 zugesetzt sind.

Novocaïnlösungen sind durch Kochen sterilisierbar, ohne daß sie sich zersetzen oder an Wirksamkeit einbüßen.

Literatur: H. Braun: Aus der chir. Abt. des Diakonissenhauses in Leipzig. „Über einige neue örtliche Anästhetika." Deutsche mediz. Wochenschrift 1905, Nr. 42. — J. Biberfeld: Aus dem Pharmakolog. Institut der Univ. Breslau. „Pharmakologisches über Novocaïn." Mediz. Klinik 1905, Nr. 48. — H. Heinecke und A. Läwen: Aus der chir. Univ.-Klinik Leipzig. „Experimentelle Untersuchungen und klinische Erfahrungen über die Verwertbarkeit von Novocaïn für die örtliche Anästhesie." Deutsche Zeitschrift für Chirurgie 1905, Bd. 80, S. 180. — B. Sachse, Leipzig: „Novocaïn, ein neues, örtliches Anästhetikum." Deutsche zahnärztliche Wochenschrift 1905, Nr. 45. — W. Danielsen: Aus der chir. Univ.-Poliklinik Marburg. „Poliklinische Erfahrungen mit dem neuen Lokalanästhetikum Novocaïn." Münchener mediz. Wochenschrift 1905, Nr. 46. — E. Schmidt: Aus der chir. Privatklinik von Hofrat F. Haenel, Dresden. „Über Novocain-Höchst." Münchener mediz. Wochenschrift 1905, Nr. 46. — Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. 1905, 331.

Parisol.

Die Firma Bense & Eicke in Einbeck bringt ein Desinfektionsmittel Parisol auf den Markt, das als ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Naphtachinonen bezeichnet wird. Eine helle, wasserklare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die im Wasser leicht mischbar ist und einen brennend scharfen Geschmack besitzt. Nach Aufrechts Untersuchungen soll es in der Hauptsache eine Lösung von Formaldehyd (6.22 Proz.), Menthol und verschiedenen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe in Seifenspiritus sein. Des weiteren wurde festgestellt, daß Parisol zur Abtötung von Bac. typhi, Bact. coli, Streptococcus pyogenes, Bac. tuberc. mindestens ebenso wirksam ist wie Lysol und rohe Karbolsäure.

Literatur: Pharm. Zeitung 1905, 507, 584; Pharm. Centralhalle 1905, 392, 753, 958.

Perhydrole (Magnesium und Zink).

Magnesium- und Zinksuperoxyd, welche schon früher von anderer Seite unter dem Phantasienamen Hopogan und Ektogan bzw. Novozon als Arzneimittel auftauchten, werden neuerdings auch von E. Merck-Darmstadt unter dem Namen Magnesium-, bzw. Zinkperhydrol eingeführt.

Beide sind weiße, in Wasser unlösliche Pulver, ersteres besteht aus etwa 15—25 Proz. Magnesiumsuperoxyd und 75—85 Proz. Magnesiumoxyd, letzeres aus 50 Proz. Zinksuperoxyd und 50 Proz. Zinkoxyd.

Nach Jäger hat sich das Magnesiumperhydrol bei der Behandlung der Gicht und anderen Formen der harnsauren Diathese gut bewährt, auch wird es von Buda bei asthmatischen Leiden empfohlen.

Das Zinkperhydrol dürfte ein für chirurgische, gynäkologische und dermatologische Zwecke verwertbares Antiseptikum sein. Vor dem Natriumsuperoxyd hat es den Vorteil, daß sich bei der Zersetzung nicht ein Ätzkali, sondern das mildwirkende Zinkoxyd bildet.

Bei Anwendung in Salbenform sollen möglichst nur Kohlenwasserstoffe Verwendung finden, um die Bildung von hautreizenden fettsauren Zinkverbindungen zu vermeiden.

Literatur: Pharm. Zeitung 1905, 308; Ärztliche Mitteilungen 1905, Nr. 36; Therapeut. Monatshefte 1905, XI; Wiener Klinische Wochenschrift 1905, Nr. 47.

Phytin.

Phytin ist ein saures Calcium- und Magnesium-Doppelsalz des neu aus der Pflanze isolierten Phosphorprinzips, welches die Zusammensetzung einer Anhydro-oxymethylendiphosphorsäure besitzt. Es zeichnet sich durch seinen hohen Gehalt von 22.8 Proz. Phosphor in organischer Verbindung aus und soll den Haupt-Phosphorreservestoff der grünen Pflanze nach S. Posternak (Paris) vorstellen.

Die Fabrikation dieses Körpers geschieht seitens der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel nach Methoden, die durch D. R. P. geschützt sind. Die von S. Posternak (Paris) vor mehreren Jahren aus den Samen der Rottanne isolierte phosphororganische Säure $CH_5 PO_5$ wurde später auch in vielen anderen untersuchten Samen wie Kürbis, Erbse, Linse, Lupine und auch in der Kartoffel von ihm aufgefunden. Der Umstand, daß die Zusammensetzung dieser Säure sich von derjenigen der Phosphorsäure durch den Mehrgehalt der Elemente des Formaldehyds unterscheidet, scheint im Einklang mit den Beobachtungen Schimpers zu beweisen, daß die mineralischen Phosphate in den Blättern im Verlaufe der Assimilation eine selbständige Umwandlung in organische Moleküle erfahren. Auch steht die chemische Zusammensetzung dieser Verbindung in Übereinstimmung mit der Hypothese v. Bayers, wonach der Formaldehyd eine Zwischenstufe der Reduktion der Kohlensäure sei.

Um die phosphoorganische Säure zu isolieren, erschöpft man die entölten und fein pulverisierten Samen (im Großen wird Ölkuchen verwendet) mit stark verdünnter Salzsäure, versetzt die nahezu eiweißfreie Flüssigkeit mit Natriumacetat, um die Mineralsäure durch Essigsäure zu ersetzen und fällt die phosphoorganische Säure mit Kupferacetat aus. Der blaugrüne Niederschlag wird mit $H_2 S$ zerlegt, das Schwefelkupfer abfiltriert und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist ein Gemisch der sauren Magnesium- und Calciumsalze der phosphoorganischen Säure, ein weißes, wasserlösliches, von Stickstoff und anorganischen Phosphaten freies Pulver, welches etwa 20 Proz. Phosphor enthalten soll. Die Ausbeute beträgt 1.5—2.2 Proz. der Samen. Die freie Säure selbst bildet eine gelbe,

dickliche, sauer schmeckende Flüssigkeit, welche in Wasser in jedem Verhältnis löslich ist, sich in absolutem Alkohol leicht, in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig nicht löst. Die Säure zerfällt beim Erhitzen mit Mineralsäuren glatt in Inosit und Phosphorsäure und besitzt nach Posternak die Konstitutionsformel:

$$O\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}H—O . PO(OH)_2 \\ \underset{|}{\underset{\displaystyle H}{C}}H—O . PO(OH)_2 \end{array}\right.$$

Die mit dieser Anhydrooxymethylendiphosphorsäure verbundene organische Gruppe, ist demnach der Äther eines alkoholischen Isomeren des Formaldehyds: CH . OH. Dieser in freiem Zustande nicht existenzfähige Alkohol CH . OH bildet durch Versechsfachung des Moleküls den Inosit $(CH . OH)_6$. Phytin ist also nach Posternak der organische Phosphor-Reservestoff der grünen Pflanze, der auch einen bedeutenden Teil der Phosphor-Nahrungssubstanzen des Menschen ausmacht. Das anfangs erwähnte Ca—Mg-Salz bildet weiche, seidenartige Krystallnadeln, die als kugelförmige Krystalle auch leicht erhältlich sind.

Gilbert und Posternak wiesen nach, daß das Phytin für die Phosphormedikation brauchbarer als Glyzerinphosphorsäure und selbst Lecithin und andrerseits auch besser als die mineralischen Phosphate sei, da diese nicht imstande waren, den Verlust des Körpers an Phosphor zu decken und auf den Gesamtstoffwechsel einzuwirken. Loewenheim hat das Phytin bei Rachitis, Neurasthenie und besonders bei Schwächlichen, Blutarmen mit gutem Erfolge verabreicht. Es wird auch bei Lungentuberkulose und ferner bei sexueller Impotenz angewendet.

Des besseren Geschmackes wegen kommen auch mit Milchzucker versetzte Tabletten in den Handel, welche die Bezeichnung Fortossan führen. Dosierung: 0·25 g viermal täglich für Erwachsene.

Literatur: Repertorium der Pharmazie 1905. Apotheker-Zeitung 1905, 396. — Lüders-Thom, Die neueren Arzneimittel 1906, 325. Berliner klin. Wochenschrift 1904, 1221. L'œuvre médico-chirurgical 1903, Nr. 46. La presse médicale 1904, Nr. 69, 73. Centralblatt f. Kinderheilkunde 1904, Nr. 11. — S. Posternak, Über das erste Organisationsprodukt der Phosphorsäure in den Chlorophyllpflanzen. Revue générale de Botanique 1900, Bd. XII, S. 5. — S. Posternak, Über den organischen Phosphorreservestoff der Chlorophyllpflanzen. Herstellungsverfahren. Comptes rendus de l'Académie des Sciences 1903, Bd. CXXXVII, S. 202. — S. Posternak, Über die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des organischen Phosphorreservestoffes der Chlorophyllpflanzen. Ibidem, S. 337. — S. Posternak, Über die Konstitution des organischen Phosphorreservestoffes der grünen Pflanzen und über das erste Produkt der Kohlensäurereduktion bei der Chlorophyllassimilation. Ibidem, S. 439.

Proponal.

Emil Fischer und v. Mering stellen eigentümliche Beziehungen zwischen der schlafmachenden Wirkung und der chemischen Zusammensetzung in der Reihe der Diäthylbarbitursäure fest.

Die hypnotische Kraft, die bei der Dimethylbarbitursäure kaum bemerkbar ist, wird bei der Diäthylverbindung, dem Veronal, schon recht

groß, steigt aber dann rasch an und erreicht bei der Dipropylverbindung ein Maximum, denn die weitere Vergrößerung der Alkyle hat wieder einen Abfall in der narkotischen Wirkung zur Folge. Trotzdem also die Wirkung der Propylverbindung längst bekannt war, nahm man doch Abstand, diese Verbindung in den Arzneischatz einzuführen, da die Äthylverbindung, das Veronal, leichter in H_2O löslich war.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO - CH \\ CO - CH \end{matrix} > CO.$$

Unter dem Namen **Proponal** ist die Dipropylbarbitursäure oder Dipropylacetonylharnstoff neuerdings von den Elberfelder Farbenfabriken und von E. Merck als Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt worden.

Proponal bildet wie das Veronal eine farblose und geruchlose krystallinische Substanz von schwach bitterem Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145°. Es wird am besten in Pulver eingenommen. Neben einem weit stärkeren hypnotischen Effekt wie das Veronal — bei einfacher Schlaflosigkeit genügen schon Gaben von 0.15—0.2 g (selten bis 0.5 g) — entfaltet das Proponal wohl infolge rascherer Resorption im alkalischen Darmsaft seine Wirkung schneller als das Veronal. Der Schlaf tritt in der Regel binnen 15—40 Minuten ein und hält 6—9 Stunden an.

Literatur: Med. Klinik 1905, 1327; Apotheker-Zeitung 1905, 1001; Therapie der Gegenwart 1903, Heft 3.

Protosal.

Die therapeutischen Resultate der perkutanen Anwendung von Salizylsäure und deren Verbindungen, besonders von Mesotan, sind häufig so günstige, daß diese Methode allgemeine Anwendung gefunden hat. Das Mesotan verursacht jedoch bisweilen Reizzustände der Haut und führt dann zu entzündlichen und juckenden Exanthemen, die Veranlassung werden können, das Mittel auszusetzen. Als Ursache der reizenden Wirkung ist wohl die leichte Zersetzlichkeit des Mesotans anzusehen, welches schon durch feuchte Luft in Salizylsäure, Methylalkohol und Formaldehyd gespalten wird.

Von diesen reizenden Eigenschaften scheint nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen der Salizylsäureglyzerinformalester, der von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) Berlin unter dem Namen Protosal in den Handel gebracht wird, frei zu sein. Verestert man Glyzerinformal

$$\begin{matrix} CH_2 - OH \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \searrow \\ \nearrow \\ \end{matrix} CH_2$$

mit Salizylsäure, so gelangt man zu dem Salizylsäure-Glyzerinformalester

$$\begin{matrix} CH_2 . O . OC . C_6H_7(OH) \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \searrow \\ \nearrow \\ \end{matrix} CH_2$$

Es werden so z. B. in 10 T. Glyzerinformal 3 T. Salizylsäure in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das Produkt gießt man sodann in H_2O, nimmt das Öl mit Äther auf und wäscht die ätherische Lösung mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Der Salizylsäure - Glyzerinformalester stellt eine ölige Flüssigkeit dar vom spez. Gew. 1.344 bei 15°, ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Rizinusöl. Durch verdünnte Säuren und Alkalien ist es zerlegbar in Salizylsäure, Glyzerin und Formaldehyd.

Der gekennzeichnete Vorzug vor dem Mesotan, das ebenfalls Salizylsäure und Formaldehyd in gebundener Form enthält, findet seine Erklärung in der Konstitution der neuen Verbindung.

Die Abspaltung der Salizylsäure bedingt nicht die sofortige Abspaltung von Formaldehyd, wie das beim Mesotan ist. Die Zerlegung kann man sich vielmehr so erklären, daß zuerst Glyzerinformal und Salizylsäure entstehen und dann aus dem ersteren erst allmählich Formaldehyd frei wird.

Literatur: Pharm. Centralhalle 1905, 958; Therap. Monatshefte 1905, 666.

Psoriolan.

Mit dem Namen Psoriolan bezeichnet Terrial eine Verbindung aus Margarinsäure und Quecksilberoxyd, deren Darstellung durch Erhitzen der beiden Komponenten einige Stunden hindurch bei 180° erfolgt.

Es bildet einen rosenfarbenen salbenartigen Körper von angenehmem Geruch. Seine Identifizierung kann erfolgen durch Verseifung mit Ätzlaugen und Nachweis des Quecksilberoxyds einerseits und der Margarinsäure andrerseits. Diese wird nach Zerlegung der Alkaliseife mit Mineralsäure ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 60°. Psoriolan ist bei den verschiedensten Hautkrankheiten wie Flechten, Furunkel, Geschwüre angezeigt. Bei der Anwendung soll häufig ein vorübergehender Entzündungszustand der Heilung vorangehen.

Literatur: Formulaire des médicaments nouveaux pour 1905; Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. 1905, 27; Pharm. Centralhalle 1905, 613, 895.

Purgen.

Das bisher als Indikator in der chemischen Analyse benutzte Dihydrooxyphthalophenon $= C_{20} H_{14} O_3 =$ p. Phenolphthaleïn wird neuerdings als gutes Abführmittel unter dem Namen Purgen in den Handel gebracht.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften können als bekannt vorausgesetzt werden. Die abführende Wirkung tritt meist in Dosen von 0.1 g für Erwachsene nach 3—4 Stunden auf und dauert 10—12 Stunden. Es ähnelt in seiner Wirkungsweise den Sulfaten (Glaubersalz usw.) und ist am Platze, wenn ein schnelles und sicheres Mittel nötig ist, besonders auch dann, wenn schon längere Zeit hindurch ein anderes Abführmittel gegeben wurde. Nachwirkungen sind nicht beobachtet worden. Es wird fast völlig (87 Proz.) unverändert ausgeschieden.

Merkwürdigerweise erwies sich das Mittel selbst in Dosen von 6 g für Hasen, Hunde und Katzen wirkungslos. Seine Wirkung beim Menschen

sucht man sich dadurch zu erklären, daß ein kleiner Teil des Präparates im Dünndarm in das Natriumsalz übergeführt wird, das dann sein Diffusionsvermögen äußert.

Literatur: Ther. d. Gegenwart 1902, 201, 203; Brit. med. Journ. 1902, 1224; Ther. Monatshefte 1904, 469; Münch. med. Wochenschrift 1903, 2303 u. 1557; Wien. med. Wochenschrift 1902, 1547; Lüders-Thom, Neuere Arzneimittel I, 4.

Salen.

Die bekannte Tatsache, daß die Ester der Salizylsäure durch die Haut leicht resorbiert werden, so daß sie schon nach kurzer Zeit im Harn nachgewiesen werden können, führte zu der Darstellung des Methyläthylglykolsäureesters der Salizylsäure:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\COO\,.\,CH_2{-}COOCH_3\end{matrix}\right. + C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\COOCH_2{-}COOC_2H_5.\end{matrix}\right.$$

Das Salen, wie die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel diesen Körper nennt, wird durch Mischen der beiden Ester dargestellt, wobei sich die Mischung verflüssigt. Die beiden Ester für sich bilden jeder weiße Krystalle. Die Mischung beider ist jedoch bei gewöhnlicher Wärme eine farblose ölige Flüssigkeit ohne Geruch, die erst bei -5^0 bis -10^0 erstarrt. Sp. Gew. = 1.25.

Salen ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Rizinusöl; schwer in Olivenöl, viel leichter in einem Gemisch von Oliven- und Rizinusöl.

Zur Identifizierung kann außer der Bestimmung des Siedepunktes (annähernd 280^0) das Verhalten gegen Ferrichloridlösung und gegen Natronlauge herangezogen werden.

Das Salen wird als äußerliches Mittel bei Rheumatismus angewendet.

Literatur: Mitteilung der Fabrikanten. — Apotheker-Zeitung 1905, 490. — Pharm. Centralhalle 1905, 464.

Santyl.

Wie sich Dr. H. Vieth (Ludwigshafen) in seiner Arbeit „Über die Wirkungsweise der Balsamika" äußert, haben die Terpene und Terpenalkohole, wozu bekanntlich auch das Sandelöl gehört, außer ihrem schlechten Geschmack noch die üble Eigenschaft, den Magen zu irritieren und Aufstoßen und Erbrechen zu verursachen, während die Harzsäuren in größeren Dosen leicht Durst verursachen. Nur die Resene — aus diesen 4 Gruppen bestehen bekanntlich die Balsamika in der Hauptsache — sind von den genannten schlechten Eigenschaften frei. Diese Tatsache führte nun Vieth zu der Überlegung, die Harzsäuren oder die Terpenalkohole müßten, analog den Resenen in neutrale esterartige Verbindungen übergeführt, ihre Nebenwirkungen auf Magen und Darm verlieren. Es ist bekannt, daß z. B. die giftigen Reizwirkungen der Phenole, die ja den Terpenalkoholen analog sind, durch Esterifikation wesentlich gemildert werden, z. B. das Salol oder auch das Aspirin.

Santyl ist der Salizylsäureester des Santalols von der Zusammensetzung $C_{15}H_{23}O{-}CO{-}C_6H_4OH$, welcher nach einem patentierten Verfahren durch Esterifikation des Santalols gewonnen wird. Das Santyl stellt ein hellgelbes, fast geruch- und geschmackloses Öl dar, welches im Va-

kuum bei 240° unter Zersetzung siedet. Bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge erhält man 4 g Salizylsäure und 6 g Santalol. Die Salizylsäure läßt sich nach der Darreichung des Mittels im Harn leicht durch Violettfärbung nach Zusatz von Eisenchlorid erkennen. Santyl soll vor dem Sandelöl und seinen bisherigen Ersatzpräparaten den Vorzug haben, daß es seiner Geschmackfreiheit wegen leicht in Tropfen genommen werden kann.

Indikationen: Akute Gonorrhöe und Gonorrhoea posterior.

Dosierung und Darreichung: Das Präparat wird in Form von Fläschchen in den Handel gebracht, welche 15 g Santyl enthalten. 3mal täglich sind 40 Tropfen zu nehmen. Außer in Flaschen, wird Santyl auch in Kapseln in den Handel gebracht.

Literatur: H. Vieth, Über die Wirkungsweise der Balsamika. Medizin. Klinik 1905, Nr. 50. — R. Kaufmann, Santyl, ein neues Antigonorrhoikum. Monatshefte f. prakt. Dermatologie, Bd. 41. — Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 341.

Solurol.

Solurol wird von der Firma Max Elb, G. m. b. H. in Dresden, die von ihr in den Handel gebrachte Nucleotinphosphorsäure, auch Thyminsäure, genannt.

Über das Herstellungsverfahren war bisher Näheres noch nicht zu erfahren. Solurol soll ein amorphes, braungelbes, geschmackloses Pulver vorstellen, welches leicht schmilzt und sich mit schwach saurer Reaktion leicht in kaltem Wasser löst. In Alkohol und Äther ist das Präparat unlöslich. Zu seinen Identitätsreaktionen gehört auch die, daß aus einer Lösung von Harnsäure mit Solurol versetzt und darauf stark angesäuert, keine Fällung eintritt, während Harnsäure sonst beim Ansäuern ausgeschieden wird. Da diese Eigenschaft des Solurols auch im menschlichen Körper experimentell erprobt ist, wird Solurol als Spezifikum gegen Gicht angesehen und in allen den Fällen, wo eine ungenügende Abscheidung der Harnsäure festgestellt ist.

Solurol wird in Gaben von 0.25—0.5 g dreimal täglich verordnet.

Literatur: Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie 1905, 220; Pharm. Centralhalle 1905, 105.

Stovaïn.

Dieses von Frankreich zu uns gekommene Anästhetikum wurde zuerst von Fourneau dargestellt. Seine Entdeckung liegt eigentlich schon ein Jahr zurück, doch wurde es erst 1905 in Deutschland eingeführt.

Über die Darstellung, Eigenschaften und Prüfung des Stovaïns s. die nachfolgende Originalarbeit Zerniks.

Literatur: M. F. Billon, Sur un médicament nouveau: Le chlorhydrate d'amileïne (Lection faite à l'académ. de méd. 29. IV. 1904). — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1904, 312. — Journ. d. Pharm. et de Chimie 1904, Bd. XX, Nr. 6. — Thérap. génér. 1904, II, S. 36. — La trib. méd. 1904, Nr. 37. — Lüders-Thom, Neuere Arzneimittel I, 53. — Chirurg.-Kongr. z. Berlin 1905. — Ther. Monatshefte 1904, 207. — Braun, Lokalanästhesie 1905, 132. Repertorium der praktischen Medizin 1905, Nr. 11.

Thymolum carbonicum.

Als inneres Antiseptikum wird von der chem. Fabrik v. Heyden in Radebeul-Dresden der Thymolester der Kohlensäure in den Handel gebracht.

Die Darstellung erfolgt durch Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid (Phosgen) auf Thymolnatrium in wässeriger Lösung. Das Reaktionsprodukt wird durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von den verunreinigenden Nebenprodukten gereinigt und zum Krystallisieren gebracht.

$$CO\begin{cases} O \cdot C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases} \\ O \cdot C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases} \end{cases}$$

Ein weißes krystallinisches Pulver von neutraler Reaktion und schwachem Geruch nach Thymol; Schmelzp. 49°. In Wasser und verdünnten Laugen unlöslich, löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol.

Thymolkarbonat wird als inneres Antiseptikum und Anthelmintikum sowie gegen die Wurmkrankheit empfohlen. Es soll im Gegensatz zu Thymol keine Schwindelanfälle verursachen. Dosis: 2 g 3—4mal täglich für Erwachsene als Pulver.

Literatur: Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. 1905, 343.

Thymylum trichloraceticum.

Nach Liotard-Paris erhält man den Thymoläther der Trichloressigsäure durch Erhitzen molekularer Mengen von Thymol mit obiger Säure. Durch Zusatz von wenig Wasser wird das Reaktionsprodukt dann fest und bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Krystallmasse. Schmelzp. 44°.

$$CCl_3\,COO\,[C_6H_3\,(CH_3)\,C_3H_7].$$

Wird eine Probe des Präparates mit Ätzalkalilauge erhitzt, so tritt eine intensive Violettfärbung ein, zugleich wird der Geruch nach Chloroform bemerkbar.

Thymylum trichloraceticum soll als ätzendes Antiseptikum bei der Behandlung von Geschwüren etc. gebraucht werden.

Literatur: Bocquillon-Limousin, Formulaire des médicaments nouveaux 1905; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie 1905, 31; Pharm. Centralh. 1905, 684.

Tumenol-Ammonium.

Tumenol ist das Sulfurierungsprodukt der durch Destillation aus bituminösem Schiefer gewonnenen Mineralöle, wie es zuerst 1891 von Spiegel dargestellt wurde. Es besteht in der Hauptsache aus einer Mischung von Tumenolsulfon und Tumenolsulfosäure.

Tumenol, besonders aber seine neuerdings dargestellte Ammonium-Verbindung, Tumenol-Ammonium, findet von neuem in der Medizin Verwendung. Nach Mitteilung der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning befinden sich 4 Tumenolmarken im Handel: Tumenolum venale, Tumenolsulfosäure, Tumenolsulfon und Tumenol-Ammonium. Tumenolum venale wird

durch Sulfurierung der aus bituminösem Schiefer gewonnenen Mineralöle dargestellt. Es besteht aus zwei Bestandteilen, dem Tumenolsulfon und der Tumenolsulfosäure, die in folgender Weise getrennt werden. Das Sulfurierungsprodukt wird mit Natronlauge behandelt und das Reaktionsprodukt zur Gewinnung des Sulfons mit Äther ausgezogen, wobei das Natriumsalz der Tumenolsulfosäure ungelöst zurückbleibt. Aus diesem Salze wird mittelst HCl die Sulfosäure als dunkles Pulver abgeschieden.

Die Tumenolsulfosäure $C_{41}H_{51} . O_2 . SO_3H$ ist ein dunkelgefärbtes Pulver, das in heißem H_2O leicht, ebenso in NH_3 löslich ist, dann das Tumenol-Ammonium bildend.

Letzteres stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem aromatischen Geruche dar.

Tumenol-Ammonium wird angewendet als austrocknendes, Entzündung mäßigendes, die Überhornung bewirkendes Mittel bei nässenden Ekzemen, Ulzerationen und Verbrennungen. Ferner als juckenstillendes Mittel bei Prurigo und Pruritusformen.

Literatur: Med. Klinik 1905, 905; Prüfungsverfahren für die pharm. Präparate der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning; Apotheker-Zeitung 1905, 656; Dtsch. med. Wochenschrift 1905, Nr. 45, 1149, 1891; Ther. Progr. 1897, April; Med. Journal 1901, Nr. 6.

Viferral.

Die Erfahrung lehrt, daß ein einfach zusammengesetzter Körper, in eine polymere Modifikation übergeführt, zwar die ursprünglichen Eigenschaften beibehält, jedoch in abgeschwächter Form. Dieser Gedankengang führte zur Polymerisation des Chlorals mittels Pyridin. Das erhaltene Produkt soll im Gegensatz zu den bereits bekannten Polychloralen, die wegen nicht genügender hypnotischer Wirkung keine therapeutische Verwendung finden, eine ausgesprochen schlafmachende Wirkung besitzen. Im Gegensatz zu Chloralhydrat soll es auch keine Reizwirkung auf die Magenschleimhaut ausüben.

Nach einem Dr. Simon Gärtner, Halle, durch Patent geschützten Verfahren verfährt man folgendermaßen: Zu Chloral läßt man unter ständigem Umrühren und guter Kühlung Pyridin zutropfen, bis die Mischung fest zu werden anfängt. Alsdann stellt man die Pyridinzufuhr ein, rührt jedoch weiter, bis die Masse ganz fest geworden ist. Sie wird dann zerkleinert, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die Säure entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das nach diesem Gärtnerschen Verfahren hergestellte Polychloral kommt unter dem Namen Viferral in den Handel.

Viferral ist ein weißes Pulver, das bei 153—155° schmilzt und in kaltem Wasser wenig, in heißem aber vollständig löslich ist. Von schwach säurehaltigem Wasser, demgemäß auch von Magensäure, wird es nur wenig angegriffen. Verschieden lauten die Angaben über den Geschmack, nach Witthauer und Gärtner schmeckt es bitter, nach französischen Angaben soll es geschmacklos sein.

Wird Viferral mit starken Alkalilaugen behandelt, so spaltet es sich in Chloroform und Ameisensäure.

Nach **Witthauer** soll es weniger giftig als Chloralhydrat sein. Der Schlaf tritt meistens nach Dosen von 1 g ein und dauert je nach Fall 4—12 Stunden. Die Erfahrungen, die **Quastler** und **Weger** mit diesem Schlafmittel gemacht haben, lauten ebenfalls günstig.

Viferral wird sich wahrscheinlich im Organismus (z. B. im Darm) durch die alkalischen Säfte in seine Komponenten spalten, und das freie Chloral wird dann ebenso wie bisher seine Wirkung und Nebenwirkung auslösen.

Interessant ist es noch, wie nach **Fränkel** die Wirkung des Chloralhydrates und dementsprechend auch seiner Polymeren im Organismus zustande kommt. Danach kann man die hypnotische Wirkung als eine Kombination der Wirkung des Chlorgehaltes mit einer konkurrierenden Wirkung der Aldehydgruppe auffassen. Für letzteren Umstand spricht das Verschwinden der schlafmachenden Eigenschaften mit der Oxydation der Aldehydgruppe zur Karboxylgruppe, deren Existenz den hypnotischen Effekt vernichtet, während der Übergang der Aldehydgruppe in eine alkoholische durch Reduktion zum Trichloräthylalkohol $CCl_3 CH_2 OH$ eine solche Vernichtung der hypnotischen Wirkung nicht mit sich bringt, da dem Trichloräthylalkohol ebenso wie dem Chloral die Eigenschaft zukommt, Schlaf zu erzeugen.

Literatur: Bocquillon-Limousin, Formulaire des médicaments nouveaux pour 1905; Therap. Monatshefte 1905, 143; Ärztl. Zentralzeitung 1905, 35; Medico 1905, Nr. 42; Therap. Monatshefte 1905, 143; Lüders-Thom, Neuere Arzneimittel II, 393; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharmazie 1905, 26; Fränkel, Arzneimittelsynthese, II. Auflage.

A. Arzneimittel.

13. Über die Untersuchung von Lecithinen des Handels.[1]

Von **G. Fendler.**

I.

Lecithinbestimmungen führt man bekanntlich in der Art aus, daß man das zu untersuchende Material mit heißem, absolutem Alkohol längere Zeit extrahiert und im filtrierten Auszug die Phosphorsäure bestimmt. Durch das Behandeln mit heißem Alkohol werden die in dem Material eventuell enthaltenen Lecithalbumine gespalten, wobei das Lecithin alkohollöslich wird. Durch Behandeln mit Äther lassen die Lecithine sich aus den Lecithalbuminen nicht abspalten. So kann man beispielsweise mit Äther nur knapp die Hälfte des im Eigelb enthaltenen Lecithins extrahieren.

Es lag nahe, auch in den Lecithinen des Handels die Menge des vorhandenen Reinlecithins durch Auskochen mit Alkohol und Bestimmung der Phosphorsäure im alkohollöslichen Anteil festzustellen. Ich untersuchte vor

[1] Vgl. Apoth.-Ztg. 1905, Nr. 3.

einiger Zeit ein „Lecithol" genanntes Handelslecithin in dieser Weise. Das Präparat stellte eine schmierig-wachsartige Masse dar und enthielt:

Feuchtigkeit	7.29 Proz.
In absolutem Alkohol lösliche Anteile (nach Abzug des Wassers)	85.03 „
In absolutem Alkohol unlösliche Anteile . .	7.68 „
	100.00 Proz.

Der wasserfreie, alkohollösliche Anteil enthielt:

Stickstoff	1.728 Proz.
Phosphor	3.838 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der alkohollösliche Anteil in seiner Zusammensetzung reinem Lecithin entsprach, denn für Distearyllecithin ($C_{44}H_{90}NPO_9$) berechnen sich:

Stickstoff	1.738 Proz.
Phosphor	3.837 „

Es würde sich aus dieser Analyse ein Lecithingehalt des Präparates von rund 85 Proz. ergeben. Weitere Versuche mit einem anderen Posten derselben Handelsmarke zeigten mir jedoch, daß es nicht angängig ist, den gesamten alkoholunlöslichen Anteil des Roh-Lecithins als verunreinigende Beimischungen anzusprechen.

30 g Lecithol wurden mit 2 l absolutem Alkohol im geschlossenen Kolben zwei Tage lang unter häufigem Umschütteln behandelt, wobei sich der größte Teil löste. Vom Ungelösten wurde abfiltriert. Der ungelöst gebliebene Anteil wurde nochmals mit 1 l absolutem Alkohol in gleicher Weise behandelt, worauf wiederum filtriert wurde. Der Filterrückstand gab an Alkohol keine löslichen Bestandteile mehr ab; er wurde nun mit Äther behandelt, in welchem er sich zum größeren Teil löste. Die auf ein kleines Volumen eingeengte ätherische Lösung trübte sich beim Versetzen mit dem mehrfachen Volumen absolutem Alkohol milchig und schied alsdann beim Stehen einen voluminösen, flockigen Niederschlag ab; derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er bildete alsdann ein gelbbraunes Pulver, das analysiert wurde. Es ergab folgende Zahlen:

Phosphor	3.927 Proz.
Stickstoff	1.844 „

Dieser Anteil hatte mithin gleichfalls die Zusammensetzung des Lecithins.

Man wird daher bei der Beurteilung von Lecithinen des Handels darauf Rücksicht nehmen müssen, daß der alkoholunlösliche Anteil ganz oder teilweise aus einem alkoholunlöslichen Lecithin bestehen kann.

Der bei der Behandlung des alkoholunlöslichen Anteils mit Äther noch ungelöst gebliebene Rest bestand offenbar in der Hauptsache aus Eiweißstoffen. Er war braun und haftete dem Filter fest an. Durch Behandeln mit verdünnter Kochsalzlösung ging er zum größten Teil in Lösung. Die Flüssigkeit schäumte stark, war auch durch öfteres Filtrieren nicht klar zu erhalten, wohl aber durch Ausschütteln mit Petroläther. Die geklärte Flüssigkeit gab die Reaktionen der Eiweißstoffe; Vitellin konnte jedoch nicht darin nachgewiesen werden.

Vor einiger Zeit hat Aufrecht[1]) eine Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Lecithols veröffentlicht und folgende Zahlen gefunden, denen ich die rechnungsmäßig erhaltenen Zahlen für Distearyllecithin gegenüberstelle:

	Analyse von Aufrecht:	Zusammensetzung reinen Distearyllecithins:
Kohlenstoff	68.72 Proz.	65.35 Proz.
Wasserstoff	9.66 „	11.25 „
Stickstoff	4.02 „ !!	1.74 „
Schwefel	0.28 „	— „
Sauerstoff	9.97 „	17.82 „
Phosphor	3.77 „	3.84 „
Asche	3.58 „	—
	100.00 Proz.	100.00 Proz.

Diese Zahlen zeigen, daß es nicht angängig ist, die Wertbestimmung eines Handelslecithins derart vorzunehmen, daß man es ohne weiteres der Analyse unterwirft. Während Lecithin in Wirklichkeit 1.74 Proz. Stickstoff enthält, fand Aufrecht 4.02 Proz., also etwa die $2^1/_2$fache Menge. Ferner fand Verf. 0.28 Proz. Schwefel, während reines Lecithin schwefelfrei ist. Diesen letzteren Umstand führt Verf. auf eine zufällige, bei der Herstellung resultierende Verunreinigung zurück; dagegen gibt er merkwürdigerweise keine Erklärung für den von ihm gefundenen viel zu hohen Stickstoffgehalt; das gleiche gilt von dem Aschengehalt. So kommt auch Verf. in bezug auf das von ihm untersuchte Präparat fälschlicherweise zu dem Schluß: „daß das Lecithol in seiner Zusammensetzung dem synthetisch reinen Lecithin sehr nahe kommt“.

Ein solche Forderung an ein Lecithin des Handels zu stellen wäre natürlich auch übertrieben, da die Reindarstellung eine unnötige Verteuerung bedeuten würde. Dagegen möchte ich empfehlen, daß der Gehalt der Präparate an reinem Lecithin deklariert wird, um eine gleichmäßige Dosierung zu ermöglichen.

Zur Feststellung des Lecithingehaltes ist es erforderlich, das Reinlecithin von den alkohol- und ätherunlöslichen Beimengungen zu trennen, und nur die filtrierten Auszüge für die Bestimmung von Phosphor und Stickstoff zu benutzen. Eine vollständige Elementaranalyse dürfte sich erübrigen. Da die mögliche Anwesenheit von Lecithalbuminen berücksichtigt werden muß, verfährt man am richtigsten in der Weise, daß man eine abgewogene Substanzmenge zunächst eine Stunde lang mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler kocht, dann filtriert, mit Alkohol nachwäscht, schließlich den ungelöst gebliebenen Anteil noch mit Äther behandelt, wiederum filtriert und die alkoholischen und ätherischen Filtrate vereinigt. Diese werden eingedunstet, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, worauf man in abgewogenen Mengen des Extraktes Stickstoff und Phosphor in üblicher Weise bestimmt.

II.[1])

Vorstehend berichtete ich über die Untersuchung eines „Lecithol“ genannten Handelslecithins und skizzierte an gleicher Stelle einen Gang

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 49.

zur Untersuchung derartiger Präparate. Von den mit dem Lecithol gemachten Erfahrungen ausgehend, wies ich auf die Möglichkeit hin, daß Handelslecithine lecithinähnliche, in Alkohol unlösliche Anteile enthalten können. Ich schlug daher vor, zur Feststellung des Lecithingehaltes das Reinlecithin von den alkohol- und ätherunlöslichen Beimengungen zu trennen und die filtrierten Auszüge für die Bestimmung von Phosphor und Stickstoff zu benutzen. Für unzulässig erklärte ich es, das Rohlecithin ohne die erwähnte vorhergegangene Behandlung direkt zu analysieren. Es geschah dies deshalb, weil die alkohol- und ätherunlöslichen Beimengungen gleichfalls stickstoff- und phosphorhaltig sein und somit Analysenzahlen erhalten werden können, welche einen zu großen Lecithingehalt vortäuschen. Eine beträchtliche Fehlerquelle würde beispielsweise durch die Anwesenheit von anorganischen Phosphaten bedingt werden, welche sowohl aus dem verwendeten Rohmaterial herrühren als auch unlauterer Weise absichtlich zugesetzt sein können.

Jüngst hat die Firma J. D. Riedel in ihrem Jahresbericht und in verschiedenen Zeitschriften[1]) eine Methode zur Untersuchung der Lecithine empfohlen, welche auf der Bestimmung des Phosphorgehaltes nach A. Neumann[2]) beruht. Dieses Verfahren, welches immerhin einige Übung voraussetzt, scheint mir für die gelegentliche Anwendung im Apothekenlaboratorium nicht ganz geeignet zu sein; außerdem halte ich es aus oben erwähnten Gründen nicht für empfehlenswert, das Lecithin direkt zu analysieren, ohne vorher eventuell vorhandene alkohol- und ätherunlösliche Anteile eliminiert zu haben.

Anläßlich der Untersuchung einiger Lecithinpräparate des Handels, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker Blell vornahm, habe ich mich neuerdings wieder eingehender mit dieser Frage beschäftigt und will ich über meine diesbezüglichen Erfahrungen nachstehend berichten. Es lagen mir folgende Präparate vor:

I. Lecithol Riedel,
II. Eierlecithin Blattmann,
III. Reines Pflanzenlecithin Blattmann,
IV. Rohes Pflanzenlecithin Blattmann,
V. Letalbin Blattmann.

Von diesen Präparaten war, entsprechend dem von mir gemachten Vorschlage[3]), eines, und zwar Nr. II, bezüglich seines Lecithingehaltes deklariert; es war ein Gehalt von 88.2 Proz. angegeben.

Die äußere Beschaffenheit der Präparate war eine sehr verschiedene.

Lecithol Riedel ist tief braun, weich, von Extraktkonsistenz, Eierlecithin Blattmann hell gelbbraun und von festerer Konsistenz, reines Pflanzenlecithin Blattmann hell gelbbraun und sehr fest, fast wachsartig, Rohes Pflanzenlecithin Blattmann dickflüssig, dunkelbraun, grünlich fluoreszierend.

Letalbin Blattmann ist kein eigentliches Lecithin, sondern besteht in der Hauptsache aus der natürlichen Verbindung des Lecithins

[1]) Siehe z. B. Apotheker-Zeitung 1905, S. 92.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. XXXVII, 129.
[3]) Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 3.

mit Eiweiß, es ist ein Lecith-Albumin und soll daher weiter unten gesondert behandelt werden.

Um mich über die Löslichkeitsverhältnisse der Lecithinpräparate I—IV zu orientieren, verfuhr ich folgendermaßen: Je 2 g wurden in einem verschließbaren Wägeglas zunächst mit je 2 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter öfterem Umschwenken einen Tag stehen gelassen. Hierbei löste sich Nr. I vollständig, Nr. II bis auf eine geringe Trübung, Nr. III war sehr unvollkommen löslich, es hatten sich nach 24 Stunden zwei nicht mischbare flüssige Schichten gebildet, Nr. IV mischte sich dagegen klar mit dem Alkohol. Bei nun erfolgendem weiteren Alkoholzusatz zeigte sich folgendes Verhalten:

Nr. I war in jedem Verhältnis klar mischbar; Nr. II trübte sich bei weiterem Alkoholzusatz noch mehr, die Trübung verschwand auch bei Verwendung von 60 ccm Alkohol nicht vollständig; Nr. III zeigte auch nach dem Gesamtzusatz von 15 ccm Alkohol noch eine ungelöste ölige Schicht, welche in 25 ccm Alkohol zum großen Teil in Lösung ging unter Abscheidung schleimiger Flocken, welche sich bei stärkerem Alkoholzusatz verminderten, aber nicht völlig verschwanden; Nr. IV trübte sich bei Zusatz des vierten Kubikzentimeters Alkohol, die Trübung vermehrte sich bis zum Zusatz von ca. 10 ccm und nahm alsdann wieder ab, um jedoch nicht völlig zu verschwinden.

In gleicher Weise wurde das Verhalten zu Äther geprüft. Nr. I war völlig und in jedem Verhältnis löslich, die Lösung von Nr. II zeigte eine minimale Trübung, Nr. III war stark getrübt, Nr. IV dagegen völlig und in jedem Verhältnis löslich.

Sieht man von den Pflanzenlecithinen ab, deren Zusammensetzung von den verwendeten verschiedenartigen Rohmaterialien abhängig ist, und welche sich anscheinend noch nicht in solcher verhältnismäßigen Reinheit herstellen lassen wie die Eierlecithine, so ergibt sich bezüglich der letzteren, daß auch diese nicht immer die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Es hängt dies offenbar mit dem Umstand zusammen, daß die zum Teil als Fabrikgeheimnis gehüteten Fabrikationsmethoden voneinander abweichen, und daß auch die einzelnen Fabriken selbst sich wohl noch im Versuchsstadium bezüglich dieser Methoden befinden. Anders dürfte es nicht zu erklären sein, daß beispielsweise das vor nicht allzu langer Zeit von mir untersuchte Lecithol 7.68 Proz. alkoholunlösliche Anteile enthielt, im vorliegenden Falle aber frei von solchen war. Um so mehr scheint es mir notwendig zu sein, bei der Untersuchung derartige Beimengungen zu berücksichtigen.

Der Gehalt der Präparate an Feuchtigkeit und an anderen flüchtigen Beimengungen[1]) wurde durch mehrtägiges Belassen einer auf einem Uhrglas abgewogenen und ausgebreiteten Substanzmenge im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure festgestellt. Der Gewichtsverlust betrug bei:

I.	Lecithol Riedel	4.35 Proz.
II.	Eierlecithin Blattmann	2.20 „
III.	Reines Pflanzenlecithin Blattmann	2.55 „
IV.	Rohes Pflanzenlecithin Blattmann	8.85 „

[1]) Reste der bei der Fabrikation verwendeten Lösungsmittel.

Um die auch schon von anderer Seite gemachte Beobachtung, daß die Lecithine hygroskopisch sind, zu kontrollieren, wurde die für die Feuchtigkeitsbestimmung verwendete getrocknete Probe, vor Staub geschützt, fünf Tage an der Luft stehen gelassen. Die Gewichtszunahme (auf die Trockensubstanz berechnet) betrug alsdann bei:

I. 10.2 Proz.
II. 9.6 „
III. 5.2 „
IV. 1.7 „

Wie man sieht, ist diese Gewichtszunahme, welche zum Teil wahrscheinlich auch auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen ist, bei einzelnen Präparaten recht beträchtlich. Es dürfte sich daher empfehlen, das Lecithin in gut verschließbaren Gläsern, und zwar vor Licht geschützt, aufzubewahren.

Die Bestimmung des organisch gebundenen Phosphors, der sogenannten Lecithinphosphorsäure, pflege ich mit gutem Erfolge in der in der Nahrungsmittelchemie üblichen Weise auszuführen. Ich habe mich bisher im großen und ganzen an die von Juckenack[1]) gegebene Vorschrift gehalten. Dieser Autor verseift das durch längeres Extrahieren mit heißem absoluten Alkohol aus dem lecithinhaltigen Material (Eiernudeln) erhaltene Extrakt mit alkoholischer Kalilauge, verascht die Seife in einer Platinschale, fällt die salpetersaure filtrierte Lösung der Asche mit Ammoniummolybdat und bringt schließlich die Phosphorsäure in üblicher Weise als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung. Neuerdings lasse ich bei der Untersuchung des Lecithins die Fällung mit Ammoniummolybdat fort, weil ich dieselbe in diesem Falle für überflüssig halte. Um mich jedoch davon zu überzeugen, daß man bei Umgehung der Ammoniummolybdatfällung dieselben Resultate wie bei der Innehaltung obiger Vorschrift erhält, führte ich einige vergleichende Versuche aus.

Lecithin I. Die Lecithinphosphorsäure wurde einmal direkt und einmal nach der Fällung mit Ammoniummolybdat bestimmt. Es wurde gefunden:

Ohne Ammoniummolybdatfällung . . . . 3.73 Proz. P
Mit Ammoniummolybdatfällung . . . . 3.79 „ „

Lecithin II.

Ohne Ammoniummolybdatfällung . . . . . 3.97 Proz. P
Mit Ammoniummolybdatfällung . . . . . 3.89 „ „

Lecithin III.

Ohne Ammoniummolybdatfällung . . . . . 1.11 Proz. P
Mit Ammoniummolybdatfällung . . . . . 1.10 „ „

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß in beiden Fällen Resultate erhalten werden, welche praktisch übereinstimmen.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes ist, besonders bei pflanzlichen Lecithinen, für die Wertbeurteilung von wesentlich geringerer Bedeutung als die Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure. Der Grund hierfür ist weniger in dem von Riedel (l. c.) angeführten Umstande zu suchen, daß die Versuchsfehler bei dem geringeren Stick-

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel III, S. 13.

stoffgehalt des Lecithins stärker ins Gewicht fallen, wie bei der Phosphorbestimmung, als einerseits in der von Riedel gleichfalls erwähnten Möglichkeit der Verunreinigung mit Ammoniumsalzen und andrerseits hauptsächlich darin, daß auch klar in Alkohol und Äther lösliche Lecithine einen anormal hohen Stickstoffgehalt aufweisen können.[1]) Ich halte daher gleichfalls eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes für die Wertbestimmung der Handelslecithine im allgemeinen für überflüssig. Dagegen dürfte dieselbe für orientierende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Handelslecithine ihren Wert behalten.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der bei der Untersuchung der Lecithine I—IV erhaltenen Resultate:

	Feuchtigkeit etc.	Gehalt an organisch gebundenem Phosphor		Gesamtstickstoff	
		In der ursprünglichen Substanz	In der Trockensubstanz	In der ursprünglichen Substanz	In der Trockensubstanz
	Prozente				
Lecithol Riedel	4.35	3.76	3.93	2.21	2.32
Eierlecithin Blattmann .	2.19	3.83	3.92	1.93	1.97
Reines Pflanzenlecithin Blattmann	2.55	1.11	1.14	0.97	0.99
Rohes Pflanzenlecithin Blattmann	8.85	0.47	0.52	0.57	0.62

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Lecithine I und II nach dem Trocknen den Phosphorgehalt reinen Lecithins besitzen, wenn man den von Riedel (l. c.) vorgeschlagenen Mittelwert von 3.94 Proz. zugrunde legt. Der Stickstoffgehalt ist bei Nr. I ziemlich hoch (für Distearyllecithin berechnen sich 1.74 Proz.); bei den Pflanzenlecithinen III und IV ist er im Verhältnis zum Phosphorgehalt jedoch noch beträchtlich höher. Es stellt sich bei

I. Organisch gebundener P : Gesamt-N = 1.70 : 1,
II. „ „ „ „ = 1.99 : 1,
III. „ „ „ „ = 1.15 : 1,
IV. „ „ „ „ = 0.84 : 1.

Für die Wertbestimmung der Lecithine des Handels schlage ich auf Grund der von mir früher (l. c.) und im vorhergehenden mitgeteilten Erfahrungen folgenden Gang vor:

Man prüft zunächst, ob das Lecithin in Alkohol klar löslich ist. Zu diesem Zweck werden 0·5 g in einem verschlossenen Fläschchen mit 15 ccm absolutem Alkohol unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, bis Lösung eingetreten ist oder das Ungelöste nicht mehr abnimmt.

Ist das Lecithin in Alkohol nicht vollständig löslich, so behandelt man 0.5 g in gleicher Weise mit 15 ccm Äther.

Läßt sich auch mit Äther keine klare Lösung erzielen, so muß das Lecithin für die Phosphorbestimmung in nachfolgend beschriebener Weise

[1]) Siehe O. Keller, Allgemeine Chemiker-Zeitung 1905, S. 80.

vorbereitet werden, anderenfalls kann dieselbe mit dem ursprünglichen Präparat vorgenommen werden.

Vorbereitung unvollkommen löslicher Lecithine. 2 g des Präparates werden mit 60 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler [1]) auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln eine Stunde zum gelinden Sieden erhitzt, alsdann wird durch ein glattes Filter gegossen. Den Kolben sowie das Filter wäscht man nun sofort mit kleinen Mengen Äther (im ganzen etwa 30—40 ccm) nach und vereinigt das ätherische mit dem alkoholischen Filtrat. Die gemischte Flüssigkeit wird eingeengt, in eine Platinschale übergeführt und eingedampft.

Dieser Abdampfrückstand, oder bei alkohol- und ätherlöslichen Lecithinen eine direkt in der Platinschale abgewogene Menge von 1.5—2 g wird mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge [2]) übergossen und unter Umrühren mit einem kleinen Glasstabe, welchen man bei der nachfolgenden Veraschung in der Schale beläßt, auf dem schwach siedenden Wasserbade zur Trockne eingedampft. [3]) Nach dem Trocknen verkohlt man den Rückstand soweit, daß er keinen gefärbten Auszug mehr gibt, laugt die Kohle mit verdünnter Salpetersäure aus, filtriert, gibt das Filter nebst Inhalt in die Schale zurück, trocknet, verascht nun vollständig, nimmt wiederum mit warmem, salpetersäurehaltigem Wasser auf, filtriert und vereinigt das Filtrat mit dem ersten Auszug. In den vereinigten Filtraten wird nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Phosphorsäure in bekannter Weise als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, um als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht zu werden. Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat rechnet man auf Phosphor um, indem man es mit dem Faktor 0.278377 multipliziert. Der Prozentgehalt an Phosphor wird auf die ursprünglich angewendete Substanzmenge berechnet.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit nochmals den Wunsch aussprechen, daß der Gehalt der Lecithinpräparate des Handels deklariert wird, und zwar geschieht dies zweckmäßig in der Weise, daß der Prozentgehalt an organisch gebundenem Phosphor angegeben wird, denn ich halte es für zweifelhaft, ob der gefundene Phosphorgehalt sich in allen Fällen vollständig auf Lecithin und nicht zum Teil auch auf andere Phosphorverbindungen bezieht.

Letalbin Blattmann. Das zur Untersuchung vorliegende Präparat bildete ein hellgelbes Pulver von schwachem, eigentümlichem Geruch und entfernt an Eigelb erinnerndem Geschmack. Letalbin reagiert schwach sauer, es ist in Wasser und Kochsalzlösung so gut wie unlöslich.

Es betrug der

Wassergehalt	7.88 Proz.
Aschengehalt	5.37 „

Der Gesamtgehalt an Phosphor wurde derart bestimmt, daß ca. 1.5 g Substanz in einer Platinschale mit alkoholischer Kalilauge ein-

[1]) Als solcher kann ein mittels Stopfens auf den Kolben aufgesetztes langes Glasrohr dienen.

[2]) 6—7 Proz. KOH und ca. 70 Vol.-Proz. Alkohol.

[3]) Sehr feste Lecithine verteilen sich nicht ganz leicht in der alkoholischen Lauge, man verfahre daher in solchen Fällen besonders sorgfältig.

gedampft und in analoger Weise weiter behandelt wurden, wie oben bei der Lecithinuntersuchung angegeben ist, jedoch in diesem Falle natürlich unter Einschaltung der Molybdänfällung. Es wurden gefunden 1.51 Proz. Gesamtphosphor.

Der Gesamtgehalt an Stickstoff, in üblicher Weise nach Kjeldahl bestimmt, betrug 9.11 Proz.

Der Gehalt an Ätherextrakt wurde durch mehrtägiges Extrahieren von ca. 5 g Substanz im Soxhletschen Extraktionsapparat bestimmt, er betrug 17.14.

Durch Verseifen des Ätherextraktes mit alkoholischer Kalilauge etc., wie oben bei der Lecithinuntersuchung, wurde der in ätherlöslicher Form vorhandene Phosphor bestimmt; seine Menge betrug 0.196 Proz.

Zur Bestimmung des in alkohollöslicher Form vorhandenen Phosphors und Stickstoffs wurden ca. 5 g Substanz mit gepulvertem und ausgeglühtem Bimsstein gemischt und 3 Tage lang unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit im Soxhletschen Apparat mit heißem absoluten Alkohol extrahiert, wie Juckenack (l. c.) es für die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure in Eierteigwaren vorgesehen hat. Die Menge des so erhaltenen Extraktes betrug 31.79 Proz. Hiervon wurde je die Hälfte für die Phosphor- und Stickstoffbestimmung verwendet. Es wurden gefunden:

Alkohollöslicher Phosphor . . .	0.78 Proz.	der ursprünglichen Substanz.
„ Stickstoff . . .	0.45 „	

Da die Extraktion mit heißem Alkohol im Soxhletschen Apparat für die Praxis zu langwierig und umständlich ist, versuchte ich die Bestimmung der alkohollöslichen Phosphorsäure durch einfaches Auskochen mit Alkohol durchzuführen. 2.1474 g Substanz wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann filtriert, mit heißem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat in gewogener Platinschale eingedunstet und bei 100° getrocknet. Das Gewicht dieses durch einmalige Extraktion erhaltenen Extraktes betrug 0.7000 g = 32.6 Proz. Durch eine zweite Extraktion wurden noch 0.0092 g = 0.43 Proz., durch eine dritte 0.0056 g = 0.24 Proz. Extrakt erhalten. Eine zweimalige Extraktion dürfte mithin für die Praxis genügen. Die vereinigten Extrakte wurden für die Phosphorbestimmung benutzt. Es wurden gefunden: 0.79 Proz. P. Das Resultat stimmt somit mit dem bei Verwendung des Soxhletschen Apparates erhaltenen vorzüglich überein.

Es wurden mithin für das Letalbin Blattmann folgende Werte erhalten:

Feuchtigkeit	7.88	Proz.	
Mineralbestandteile	5.37	„	
Ätherextrakt	17.14	„	
Alkoholextrakt	32.62	„	(i. M.)
Gesamtphosphor	1.51	„	
Ätherlöslicher Phosphor	0.196	„	
Alkohollöslicher Phosphor	0.79	„	
Gesamtstickstoff	9.11	„	
Alkohollöslicher Stickstoff . . .	0.45	„	

Der ätherlösliche Phosphor ist auf freies Lecithin, der alkohollösliche Phosphor auf die Gesamtmenge des vorhandenen (freien + durch

Alkohol abspaltbaren) Lecithins zu beziehen. Unter Zugrundelegung des Mittelwertes von 3.94 Proz. P für reines Lecithin ergibt sich mithin der

Gehalt an freiem Lecithin zu . . .	4.22 Proz.
Gehalt an Gesamtlecithin zu . . .	20.05 „
Gehalt an gebundenem Lecithin zu	16.83 „

Berechnet man den Gesamtstickstoff nach Abzug des alkohollöslichen Stickstoffs mittels des Faktors 6.25 auf Eiweiß, so erhält man einen Eiweißgehalt von 54.12 Proz. Stellt man ferner das Ätherextrakt nach Abzug des ätherlöslichen Lecithins als Fett in Rechnung, so ergibt sich für das Letalbin Blattmann folgende Zusammensetzung:

Wasser	7.88 Proz.
Mineralbestandteile	5.37 „
Fett	12.92 „
Eiweiß	54.12 „
Freies Lecithin	4.22 „
Gebundenes Lecithin	16.83 „

Für die Wertbestimmung derartiger Lecithalbumine ist in erster Linie die Bestimmung des in alkohollöslicher Form vorhandenen bzw. durch Alkohol in löslicher Form abspaltbaren Phosphors heranzuziehen. Man verfährt zu diesem Zweck derart, daß man ca. 3 g des Präparates mit 50 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 1 Stunde kocht, heiß filtriert, Filter nebst Inhalt in den Kolben gibt, nochmals in gleicher Weise 1 Stunde mit absolutem Alkohol kocht, wieder filtriert und mit ca. 50 ccm heißem absoluten Alkohol nachwäscht. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, worauf man in dem Rückstande, in der oben für Lecithin angegebenen Weise, den Phosphor bestimmt.

Erscheint es notwendig, festzustellen, wieviel Phosphor wirklich in Form von Lecithalbumin, also von an Eiweiß gebundenem Lecithin vorhanden ist, so verwendet man das in üblicher Weise erhaltene Ätherextrakt für eine zweite Phosphorbestimmung und zieht den so erhaltenen Wert von dem für die Gesamtmenge des Phosphors erhaltenen ab.

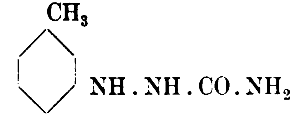
---

14. Maretin.[1])

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Maretin haben die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.-Elberfeld im Vorjahre ein neues Antipyretikum in den Handel gebracht.

Maretin ist Karbaminsäuremetatolylhydrazid, also ein Derivat des Phenylhydrazins:



[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 9.

Phenylhydrazin ist bekanntlich ein starkes Blutgift, das Zerstörung der roten Blutkörperchen und Methämoglobinbildung hervorruft. Im Maretin ist nun der Tolylhydrazinrest sehr fest gebunden, was für die relative Unschädlichkeit des Präparates von Bedeutung ist. Der hauptsächlichste Vorzug des Maretins gegenüber anderen Antipyreticis soll darin zu suchen sein, daß es in Gaben von 0.25—0.5 g die Temperatur nur ganz allmählich zum Sinken bringt, und daß diese Wirkung ziemlich lange anhält.

Über die Darstellung des Maretins ist seitens der Fabrik vorläufig nur soviel bekannt gegeben, daß es durch Einwirkung der Salze des m-Tolylhydrazins auf die Salze der Cyansäure gewonnen wird.

Maretin bildet ein weißes, krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 183—184°. In kaltem Wasser löst es sich zu etwa 0.1 Proz., in siedendem Wasser zu etwa 2 Proz.; in Alkohol zu etwa 1 Proz.; auch in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich und ganz unlöslich in Äther.

Als Hydrazinkörper besitzt Maretin reduzierende Eigenschaften, die kalt gesättigte wässerige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme; ebenso wird durch sie aus Silbernitratlösung beim Erwärmen das Silber als grauweißer Niederschlag oder als glänzender Spiegel abgeschieden.

Beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet Maretin Ammoniak ab; die Lösung des Rückstandes in wenig Alkohol färbt sich mit Kalilauge, namentlich beim Erwärmen, prächtig rot; mit Quecksilberchloridlösung nimmt sie eine im durchfallenden Licht violette, im auffallenden Lichte schön ultramarinblaue Farbe an, später scheidet sich ein blauer Niederschlag aus.

Silbernitrat und Baryumchlorid erzeugten in der mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Lösung des Maretins keine Veränderung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech war das Präparat vollkommen flüchtig.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch eine Analyse vorgenommen; es ergaben

0.1467 g Maretin: 0.3124 g CO_2 und 0.0851 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$:	Gefunden:
C 58.11 Proz.	58.08 Proz.
H 6.72 „	6.50 „

Für das Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

Carbamidometatolylhydrazinum — Maretin.

Ein weißes oder höchstens schwach gelbliches Pulver ohne Geruch und Geschmack. Schmelzpunkt 183—184°. Maretin löst sich in etwa 1000 T. kaltem und in etwa 50 T. siedendem Wasser, sowie in etwa 100 T. Weingeist, ist aber unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

Die durch Schütteln von 0.1 g Maretin mit 20 ccm Wasser und nachfolgende Filtration hergestellte wässerige Lösung des Maretins scheidet

beim Erwärmen mit Silbernitratlösung einen grauweißen Niederschlag oder einen glänzenden Silberspiegel ab.

0.1 g Maretin wird in einem Reagenzglase vorsichtig über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, bis sich Glasbläschen entwickeln, sodann wird der Rückstand in 5 ccm Alkohol aufgenommen; die eine Hälfte dieser alkoholischen Lösung gibt auf Zusatz der gleichen Menge Natronlauge eine prächtige Rotfärbung; die andere Hälfte färbt sich auf Zusatz der gleichen Menge Quecksilberchloridlösung bei leichtem Erwärmen schön violettblau.

Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung des Maretins soll sich weder mit Silbernitratlösung, noch mit Baryumchloridlösung verändern.

0.1 g Maretin sollen beim Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!

---

15. Bioferrin.[1]

Von F. Zernik.

Bioferrin ist der Name eines flüssigen Hämoglobinpräparates, das im Vorjahre von der Chemischen Fabrik Kalle & Co., A.-G., Biebrich, in den Arzneischatz eingeführt wurde.

Über Darstellung und Eigenschaften des Bioferrins geben die Patentanmeldung bzw. die inzwischen erschienenen diesbezüglichen Veröffentlichungen folgendes an:

Die Darstellung erfolgt nach einem von den Professoren Cloëtta-Zürich und Siegert-Halle ausgearbeiteten Verfahren in nachstehender Weise:

Gekühltes, frisches, tuberkelfreies Blut von gesunden, tierärztlich untersuchten Ochsen wird nach dem Defibrinieren durch Behandeln mit Äther von den ätherlöslichen Bestandteilen befreit. Das vom Äther getrennte, hämoglobinhaltige Serum wird mittels Durchsaugens eines völlig reinen, sterilisierten Luftstromes von zurückgehaltenem Äther befreit und schließlich mit 20 Proz. Glyzerin und 4 Proz. aromatischer Tinktur versetzt.

Bei diesem Verfahren wird also jegliches Erwärmen vermieden, vielmehr wird die Temperatur erforderlichenfalls sogar künstlich erniedrigt.

Infolge dieses Umstandes bleiben alle wesentlichen wirksamen Bestandteile des Blutes, vor allem das Oxyhämoglobin, unverändert, und die Gerinnungstemperatur des Präparates ist dieselbe wie die des frischen Blutes.

Als besonderer Vorzug des Bioferrins vor anderen ähnlichen Präparaten wird seine größere Haltbarkeit gerühmt und der Umstand, daß es, abgesehen von dem belanglosen Heubazillus, frei ist von Bakterien.

Bioferrin hat sich bewährt insbesondere zur Bekämpfung des Heeres der sekundären Anämien, zumal in der Kinderpraxis.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 18.

Eine aus dem Großhandel bezogene Probe des Bioferrins in Originalpackung wurde von mir in Gemeinschaft mit Herrn E. Blell untersucht.

Das Präparat stellte eine blutrote Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch und Geschmack. Ein Geruch oder Geschmack nach Äther war nicht wahrnehmbar. Spez. Gew. 1.0816 bei 15°. Bei etwa 55° beginnt Bioferrin sich zu trüben und ist bei etwa 65° zu einer schokoladefarbenen Gallerte erstarrt.

Weiter wurden gefunden:

Alkohol: 1.92 g in 100 ccm, entspr. 2.4 Volumprozent.

Glyzerin (wasserfrei; nach der vom Bundesrat für die chemische Untersuchung des Weines festgesetzten Methode): 16.8 Proz.

Andere Konservierungsmittel, insbesondere Formaldehyd, waren im Bioferrin nicht nachweisbar.

Die bakteriologische Untersuchung des Bioferrins ergab folgende Resultate:

Das Präparat enthielt in ziemlicher Menge den Micrococcus candicans Flügge und — ganz vereinzelt — Sarcina flava.

Außer diesen beiden indifferenten Bakterienarten wurden im Bioferrin keinerlei Mikroorganismen aufgefunden.

Die Abwesenheit pathogener Bakterien wurde noch durch einen Tierversuch bestätigt:

Bei zwei Meerschweinchen, denen je 1 ccm Bioferrin intraperitoneal einverleibt worden war, war nach Ablauf von acht Wochen weder Drüsenschwellung, noch sonst irgendwelches krankhafte Symptom zu beobachten; die Tiere hatten ihr normales Körpergewicht behalten.

---

16. Stovaïn.[1])

Von **F. Zernik.**

Unter dem Namen Stovaïn wurde im Vorjahre von Frankreich aus — Poulenc Frères-Paris — ein neues Kokaïnersatzmittel in den Handel gebracht.

Stovaïn ist der erste therapeutisch angewandte Repräsentant einer neuen Gruppe von Lokalanästhetika aus der Reihe der tertiären Aminoalkohole.

Fourneau hat eine ganze Anzahl derartiger Körper vom gemeinsamen Typus

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ R-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

hergestellt. Sie sind meist schwer krystallisierbare Substanzen; durch Ver-

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 19.

esterung der Hydroxylgruppe gelingt es indes, gut krystallisierende Derivate zu erhalten, deren Chlorhydrate in Wasser leicht löslich sind.

Alle diese Salze nun besitzen mehr oder minder stark ausgeprägte lokalanästhesierende Eigenschaften.

Unter ihnen hat sich für praktische Zwecke am meisten geeignet gezeigt das Stovaïn.

Stovaïn ist das Chlorhydrat des Benzoyläthyldimethylaminopropanols. Seine Beziehungen zum Propanol . 2, dem Isopropylalkohol, erhellen aus nachstehenden Formeln:

$$\begin{array}{ccc} & & N(CH_3)_2 . HCl \\ & & | \\ CH_3 & & CH_2 \\ | & & | \\ H-C-OH & & C_2H_5-C-O.COC_6H_5 \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \\ \text{Propanol . 2.} & & \text{Stovaïn.} \end{array}$$

Stovaïn kann aber auch als α-Dimethyl-β-benzoylpentanolchlorhydrat bezeichnet werden; in diesem Falle leitet es sich ab vom tertiären Amylalkohol:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Ihrer Kürze halber wird in Frankreich vorzugsweise gebraucht die Bezeichnung: α-β-Amyleïnchlorhydrat (nach der Ladenburgschen Nomenklatur).

Die Darstellung des Stovaïns erfolgt durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Dimethylaminoaceton und Überführung des Reaktionsproduktes durch Benzoylchlorid in den Benzoësäureester — im Sinne der nachstehenden Formulierung:

$$\begin{array}{ccccc} N(CH_3)_2 & & N(CH_3)_2 & & \\ | & & | & & \\ CH_2 & Mg{<}^{C_2H_5}_{Br} & CH_2 & & 2\,H_2O \\ | & & | & & \\ C=O & \longrightarrow & C_2H_5-C-O.MgBr & & \longrightarrow \\ | & & | & & \\ CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} N(CH_3)_2 & & N(CH_3)_2 \\ | & & | \\ CH_2 & C_6H_5COCl & CH_2 \\ | & & | \\ C_2H_5-C.OH & \longrightarrow & C_2H_5-C-O.COC_6H_5 \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Über das so erhaltene Präparat wird in der Literatur[1]) folgendes angegeben:

---

[1]) M. F. Billon, Sur un médicament nouveau: Le chlorhydrate d'amyléïne (Lection faite à l'académ. de méd. 29. IV. 1904).

Vierteljahresschrift für prakt. Pharmazie 1904, 312.

Journ. de Pharm. et de Chimie 1904, Bd. XX, Nr. 6.

Stovaïn bildet kleine, glänzende Krystallblätter vom Schmp. 175°. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Methylalkohol, in Essigäther und in Alkohol, wenig dagegen in Aceton. Es reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Seine Lösungen lassen sich bis auf 120° erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die wässerige Stovaïnlösung zeigt die bekannten Alkaloidreaktionen, insbesondere sind die Kokaïnreaktionen fast identisch mit denen des Stovaïns.

Über die Wirkung des Stovaïns liegen eine ganze Anzahl Publikationen vor — sämtlich von französischer Seite. Insbesondere haben Billon und weiter Pouchet und Chevalier[1]) die pharmakodynamischen Eigenschaften des Präparates eingehend untersucht.

Danach ist Stovaïn in die Gruppe der eine örtliche Analgesie hervorrufenden Mittel zu stellen. Seine Wirkung ist der des Kokaïns analog: Es unterdrückt die Lebensäußerungen der Zellen, mit denen es in Berührung kommt; seine Giftwirkung erstreckt sich auf das Zentralnervensystem. Während indes Kokaïn vasokonstriktorische Eigenschaften besitzt, erweitert Stovaïn die Gefäße; weiter vermag Stovaïn in schwachen Dosen die Temperatur herabzusetzen, während Kokaïn sie stark erhöht. Das Stovaïn wirkt nach Pouchet endlich tonisierend auf das Herz und besitzt auch antiseptische Eigenschaften. Seine Giftigkeit ist nur etwa halb so groß wie die des Kokaïns.

Die diesseitige Untersuchung des Stovaïns ergab folgendes:

Das einer unverletzten Originalpackung entnommene Präparat stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°. Es löst sich sehr leicht in Wasser; die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Kongorot neutral; sie besitzt einen bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Teil Stovaïn in etwa

5 T. Methylalkohol,
50 „ Chloroform,
70 „ absolutem Alkohol,
80 „ Essigäther,

fast gar nicht in Aceton und in Äther.

Die gewöhnlichen Alkaloidreagentien erzeugen in der wässerigen, 1prozentigen Stovaïnlösung Fällungen; indes ist die Angabe, daß „besonders die Kokaïnreaktionen fast identisch sind mit denen des Stovaïns“[2]), nicht zutreffend, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht. (S. 157.)

Gemeinsam hat dagegen das Stovaïn mit dem Kokaïn folgende Reaktionen:

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird in der Wärme die Benzoylgruppe abgespalten (während, wie oben gezeigt, alkoholische Kalilauge beim Stovaïn dies nicht vermag); kalte Schwefelsäure, Salpetersäure, Fröhdes und Erdmanns Reagens lösen Stovaïn farblos.

Ein Gemisch gleicher Teile Stovaïn und Calomel schwärzt sich allmählich nach dem Befeuchten mit verdünntem Weingeist.

[1]) Pouchet et Chevalier, Thérap. génér. 1904, II, S. 36.
[2]) Vierteljahresschrift für prakt. Pharmazie 1904, S. 312.

	Kokaïn	Stovaïn
1. Je 1 ccm der 1prozentigen wässerigen Lösung versetzt mit je 10 Tropfen:		
a) Quecksilberchloridlösung:	Starke weiße Trübung, später weißer Niederschlag.	Starke weiße Trübung, nach einiger Zeit klärt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung öliger Tröpfchen am Boden des Gefäßes.
b) Kaliumquecksilberjodidlösung:	Gelbliche Trübung bzw. Niederschlag, sonst wie bei *a*.	Gelbliche Trübung bzw. Niederschlag, sonst wie bei *a*.
c) Jodjodkaliumlösung (ganz analog auch Kaliumwismutjodidlösung u. Jodlösung):	Erst gelbbraune Trübung, dann Abscheidung rotbrauner, harziger Massen.	Erst rotbraune Trübung, dann Abscheidung schwarzbrauner, zäher, öliger Tröpfchen.
d) Kalilauge:	Trübung, später kristallinische Ausscheidung.	Trübung, später Abscheidung öliger Tröpfchen.
2. Je 0.05 g Substanz werden mit 1 ccm alkoholischer Kalilauge erwärmt:	Deutlicher Geruch nach Benzoësäureäthylester.	Kein Geruch.
3. 0.1 g Substanz in 5 ccm Wasser gelöst und mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 + 99) versetzt:	Violetter krystallinischer Niederschlag; die Flüssigkeit ist noch nach 3/4 Std. unverändert violett gefärbt.	Die Flüssigkeit bleibt klar; nach 3/4 Stunden völlige Entfärbung unter Abscheidung von Braunstein.
4. 5 ccm der 1prozentigen wässerigen Lösung werden mit 5 Tropfen Chromsäurelösung versetzt:	Auf Zusatz jedes Tropfens entsteht ein gelber Niederschlag, der sich beim Umschütteln der Mischung wieder löst, aber auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure erneut ausscheidet.	Der bei jedesmaligem Chromsäurezusatz vorübergehend auftretende Niederschlag bleibt auch nach Hinzufügen von 1 ccm Salzsäure dauernd gelöst.

Charakteristisch für Stovaïn dürfte die folgende Reaktion sein:

Werden 0.05 g Stovaïn mit 1 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Salzsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein farbloser, stechend riechender Sirup; fügt man nun 1 ccm alkoholische Kalilauge hinzu und dampft abermals vorsichtig ein, so tritt ein an Fruchtäther erinnernder Geruch auf; nach völligem Verdunsten des Alkohols scheiden sich beim Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser ölige Tröpfchen aus (Kokaïn gibt unter gleichen Verhältnissen den Geruch nach Benzoësäureäthylester).

Im Gange der modifizierten Stas-Ottoschen toxikologischen Analyse läßt sich die freie Stovaïnbase der alkalischen Lösung mit Äther entziehen.

Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.439 g Stovaïn 0.2300 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl 13.04 Proz.	12.95 Proz.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen wird folgende Fassung für das Arzneibuch vorgeschlagen:

Benzoyläthyldimethylaminopropanolum hydrochloricum — Stovaïn.

Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 175°, leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, schwerer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer; sie besitzt einen bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. In der wässerigen Lösung (1 + 99) erzeugt Quecksilberchloridlösung eine weiße Trübung; die Flüssigkeit klärt sich bald unter Abscheidung öliger Tröpfchen. Jodjodkaliumlösung ruft zuerst eine rotbraune Trübung hervor, der alsbald die Ausscheidung schwarzbrauner, zäher, öliger Tropfen folgt. Kalilauge erzeugt eine weiße Trübung; nach einiger Zeit scheiden sich ölige Tropfen ab.

Wird 0.1 g Stovaïn mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten lang auf etwa 100° erwärmt, so macht sich, nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser, der Geruch nach Benzoëäther bemerkbar; beim Erkalten findet eine reichliche Ausscheidung von Kristallen statt, die beim Hinzufügen von 2 ccm Weingeist wieder verschwinden.

Werden 0.05 g Stovaïn mit 1 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Salzsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein farbloser, stechend riechender Sirup. Auf Zusatz von 1 ccm alkoholischer Kalilauge tritt beim abermaligen vorsichtigen Eindampfen ein an Fruchtäther erinnernder Geruch auf.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!

---

17. Isopral.[1]

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Isopral haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.-Elberfeld im verflossenen Jahre ein neues Hypnotikum in den Handel gebracht.

Isopral ist Trichlorisopropylalkohol:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Für seine Einführung in den Arzneischatz war folgendes maßgebend:

Chloral wird nach v. Mering im Organismus größtenteils in Trichloräthylalkohol umgewandelt und in dieser Form, an Glykuronsäure gebunden, durch den Urin ausgeschieden. Die gepaarten Glykuronsäuren sind ohne Wirksamkeit, dagegen besitzen nach Külz die gechlorten Alkohole ähnliche hypnotische Eigenschaften wie die entsprechenden Aldehyde.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 30.

Impens[1]) hat eine Anzahl dieser chlorsubstituierten Alkohole einer systematischen Untersuchung bezüglich ihrer physiologischen Wirksamkeit unterzogen und dabei den Trichlorisopropylalkohol als besonders geeignet zur therapeutischen Verwendung gefunden.

Bei bedeutend geringerer Giftigkeit ist nach Impens der Trichlorisopropylalkohol fast doppelt so wirksam wie das Chloralhydrat.

Zur Hervorbringung der Wirkung genügen zumeist 0.75—1 g; die Dosis kann erforderlichenfalls bis auf 3 g gesteigert werden. Die Wirkung tritt gewöhnlich $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde nach dem Einnehmen ein.

Trichlorisopropylalkohol wurde zuerst im Jahre 1881 von Garzarolli und Thurnlackh dargestellt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral.[2])

Gegenwärtig erfolgt seine Darstellung durch Einwirkung von Halogenmethylmagnesium auf Chloral und Zersetzen des erhaltenen Zwischenproduktes mit Wasser, im Sinne der nachstehenden Formulierung (Hal. = Halogen):

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C\!\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \end{matrix} \xrightarrow{Mg<^{Hal.}_{CH_3}} \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C<^{H}_{O.Mg.Hal.} \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{2\,H_2O} \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C<^{H}_{OH} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Das so erhaltene Isopral stellt einen in durchsichtigen Prismen krystallisierenden Körper dar. Schmp. 49°. Es ist bereits bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; seim Geruch erinnert an Kampfer. Wasser von 15° löst etwa 2 Proz. Isopral, Wasser von 19° reichlich 3 Proz. Leichter löst sich das Präparat in Alkohol, Äther und in fetten Ölen. Der Teilungskoëffizient zwischen Öl und Wasser beträgt für Isopral nach Impens 9.59 bei 19°.

Die wässerige Lösung des Isoprals reagiert neutral; sie besitzt einen etwas stechenden Geschmack; auf der Zunge erzeugt sie zu zunächst ein Brennen, dem bald eine kurz dauernde Anästhesie folgt.

Wird eine geringe Menge Isopral mit einer etwa 1prozentigen Lösung von β-Naphthol in konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und nimmt gleichzeitig eine intensiv grüne Fluoreszenz an. Resorcin-Schwefelsäure gibt unter gleichen Verhältnissen eine dunkelrotbraune Färbung mit nur geringer Fluoreszenz.

In Alkalilaugen löst sich Isopral; die Lösung beginnt nach kurzer Zeit einen regelmäßigen Strom von kleinen Gasbläschen zu entwickeln; die Flüssigkeit färbt sich bald gelb unter gleichzeitiger Trübung und Auftreten eines starken eigenartigen Geruches und scheidet schließlich einen rotbraunen harzigen Niederschlag ab. Durch Erwärmen wird diese Reaktion bedeutend beschleunigt.

Läßt man die Reaktion bei etwa 40° vor sich gehen und verschließt dabei das Gefäß durch einen Korken, der einen mit fuchsinschwefliger Säure befeuchteten Papierstreifen eingeklemmt trägt, so färbt dieser letztere sich rotviolett.

---

[1]) Therap. Monatshefte 1903, 9 u. 10.

[2]) Annal. Chem. 210, 77.

Es bildet sich hier also ein Aldehyd, der durch das Alkali in Aldehydharz übergeführt wird.

Gleichzeitig wird durch die Alkalilauge das gesamte Chlor des Isoprals abgespalten.

Wird das Filtrat von jener oben erwähnten, aus Aldehydharz bestehenden Ausscheidung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so läßt sich in dem sauren Destillat Ameisensäure nachweisen.

Ebenso wie Ätzalkalilaugen, nur entsprechend langsamer, wirken auch Alkalikarbonatlösungen; die Reaktion tritt bereits mit einer $^1/_2$prozentigen Sodalösung bei etwa 40° ein.

Ob die Bildung von Ameisensäure direkt aus dem Isopral erfolgt oder sekundär mit der Bildung des Aldehydharzes in Verbindung steht, bleibe dahingestellt; für die letztere Annahme könnte der Umstand sprechen, daß beim längeren Erhitzen von Isopral mit Magnesia und Wasser gleichfalls ein Aldehyd entsteht, ohne daß sich gleichzeitig Aldehydharz bildet, während sich im Destillat nur geringe Mengen Ameisensäure nachweisen lassen.

Bei Übergießen mit Ammoniak zerfließt Isopral zu öligen Tropfen; es wird dann weiterhin ebenfalls Chlor aus ihm abgespalten; die Flüssigkeit bleibt hier klar infolge Bildung von leicht wasserlöslichem Aldehydammoniak.

Daß die wässerige Lösung des Isoprals bei gelindem Erwärmen Fehlingsche Lösung, alkalische Wismutlösung, ammoniakalische Silberlösung etc. reduziert, erklärt sich aus dem Erwähnten ohne weiteres.

Wird die Lösung des Isoprals in kalter Alkalilauge mit etwas Jodjodkaliumlösung gelinde erwärmt, so scheidet sich Jodoform ab.

Die Abspaltung von Chlor aus dem Isopral läßt sich zur quantitativen Bestimmung des Präparates benutzen, wenn man die Reaktion am Rückflußkühler vornimmt; nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wird die vom abgeschiedenen Aldehydharz abfiltrierte Flüssigkeit nach Volhard mit $^n/_{10}$ Silbernitratlösung titriert.

Es verbrauchten so:

0.1034 g Isopral 19 ccm $^n/_{10}$ Silbernitratlösung = 65.14 Proz. Cl.
0.0941 „ „ 17.3 „ $^n/_{10}$ „ = 65.17 „ „

Berechnet für $C_3H_5Cl_3O$: 65.05 Proz. Cl.

Für das Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

Alcohol trichlorisopropylicus — Isopral.

Farblose, durchsichtige, bereits bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Krystallprismen von stechendem, an Kampfer erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Isopral löst sich leicht in Alkohol, Äther und in fetten Ölen, schwerer in Wasser. Schmp. 49°.

Beim vorsichtigen Erwärmen des Isoprals mit Natronlauge tritt zunächst eine Gasentwicklung auf; die Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb unter gleichzeitiger Trübung und Auftreten eines eigenartigen aromatischen Geruches; schließlich erfolgt die Abscheidung brauner, harziger Massen.

Beim Erhitzen von 0.1 g Isopral mit einer Lösung von 0.02 g β-Naphthol in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und nimmt gleichzeitig eine stark grüne Fluoreszenz an.

0.5 g Isopral, auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade verdampft, sollen einen Rückstand nicht hinterlassen.

Die wässerige Lösung des Isoprals reagiere neutral; sie soll durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

Vorsichtig und in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren!

---

18. Eumydrin.[1]

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Eumydrin haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.-Elberfeld im Jahre 1904 ein neues Atropinersatzmittel in den Arzneischatz eingeführt.

Eumydrin ist Atropiniummethylnitrat; es steht also dem bereits im Jahre 1902 von Merck dargestellten Atropiniummethylbromid sehr nahe.

Unter Zugrundelegung der von Willstätter für das Atropin, den Tropasäureester des Tropins, festgestellten Konstitutionsformel

```
               H
               |
H2C ---------- C ---------- CH2
 |             |             |            CH2OH
 |           N.CH3        C<H             |
 |             |            O -- CO ---- CH
H2C ---------- C ---------- CH2           |
               |                          C
               H                        /   \\
                                      HC     CH
                                      ||     |
                                      HC     CH
                                        \\   /
                                          C
                                          H
```

ergibt sich für das Eumydrin die nachstehende Konstitution:

```
               H
               |
H2C ---------- C ---------- CH2
 |             |             |                CH2OH
 |   H3C -- N<CH3         C<H                 |
 |            NO3           O -- CO ---------- CH
H2C ---------- C ---------- CH2               |
               |                              C
               H                            /   \\
                                          HC     CH
                                          ||     |
                                          HC     CH
                                            \\   /
                                              C
                                              H
```

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 34.

Dem Atropin und den ihm verwandten medizinisch angewendeten Alkaloiden aus der Tropingruppe, wie Homatropin, Skopolamin, kommt eine doppelte Wirkung zu. Einmal wirken sie lähmend auf die peripheren Organgebiete — hieraus ergibt sich die bekannte Wirkung des Atropins auf die Pupille, den Darm usw. —, zweitens wirken sie anfangs erregend, später lähmend auf das Zentralnervensystem.

Den quaternären Verbindungen des Atropins fehlt diese letztere Eigenschaft, während die peripheren Wirkungen voll erhalten geblieben sind; gleichzeitig besitzen sie die für die meisten quaternären Basen charakteristische Eigenschaft, ähnlich wie das Kurare, die motorischen Nervenendigungen zu lähmen.

Mit Rücksicht auf dieses Verhalten soll das Eumydrin als Ersatz des Atropins Anwendung finden, sowohl in der Augenheilkunde als auch zum inneren Gebrauch, zumal in den Fällen, wo Atropin nicht vertragen wird. Insbesondere wird es auch als schweißhemmendes Mittel bei Schwindsüchtigen empfohlen.

Nach Dreser soll es 50 mal weniger giftig sein als Atropin; demzufolge kann bei seiner Anwendung die Maximaldosis des Atropins überschritten werden; gewöhnlich sind für den inneren Gebrauch Einzeldosen von 0.001—0.0025 g ausreichend. Für die Augenheilkunde kommen im allgemeinen 1—5prozentige Lösungen in Betracht.

Die Darstellung des Eumydrins erfolgt nach den D. R.-P. 137.622 bzw. 138.433, indem das durch Methylierung von Atropin erhaltene Atropiniummethyljodid oder -sulfat mit den salpetersauren Salzen der Schwermetalle (NO_3Ag, $(NO_3)_2Pb$) umgesetzt wird. Man filtriert sodann von dem ausgeschiedenen unlöslichen Metalljodid oder -sulfat ab und dunstet das Filtrat, zweckmäßig im Vakuum, zur Krystallisation ein.

Das Eumydrin des Handels bildet ein mikrokrystallinisches, weißes Pulver; es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwerer in Amylalkohol und in Essigäther, ist aber kaum löslich in Äther und in Chloroform. Der Schmelzpunkt des zuvor bei 100° getrockneten Präparates liegt bei 163°.

Es teilt mit dem Atropin eine Anzahl Reaktionen, so vor allem die Vitalische Farbreaktion: Wird eine Spur des Alkaloides mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet, so färbt sich der Rückstand auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge schön violett. Die gebräuchlichen Alkaloidreagenzien geben mit Eumydrin die gleichen Fällungen wie mit Atropinsulfat.

Dagegen treten die für Atropin charakteristischen Geruchsreaktionen bei Eumydrin nicht mit gleicher Schärfe ein. Insbesondere gilt dies auch von der vom D. A.-B. IV als Identitätsreaktion für Atropinsulfat aufgenommenen Gulielmoschen Reaktion: Gibt man zu 0.01 g Atropinsulfat, das im Probierrohre bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt wurde, 1.5 ccm Schwefelsäure, erwärmt sodann bis zur beginnenden Bräunung und setzt sofort vorsichtig 2 ccm Wasser hinzu, so tritt ein angenehmer, eigentümlich aromatischer, an Schlehenblüten erinnernder Geruch auf; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt. Eumydrin färbt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure anfangs ebenfalls gelb, die Farbe wird indes bald violett,

was namentlich beim Verdünnen mit Wasser hervortritt, und jener eigenartige Geruch ist nur schwach wahrnehmbar.

Der Blumengeruch wird bei Eumydrin noch am besten erhalten, wenn man in Anlehnung an die Brunnersche Reaktion eine geringe Menge Eumydrin mit einigen Krystallen Chromsäure und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt; es entweichen zuerst nitrose Gase, dann entwickelt sich ein an Benzaldehyd erinnernder Geruch, der allerdings bei allzustarkem Erhitzen durch Empyreuma beeinträchtigt werden kann.

Außer jener oben erwähnten Farbreaktion beim Erhitzen mit Schwefelsäure unterscheidet sich Eumydrin von Atropinsulfat noch durch folgende Reaktion:

In einer Lösung von 0.05 g Atropinsulfat in 3 ccm Wasser wird durch 1 ccm Natronlauge eine weiße Trübung hervorgerufen; eine gleichstarke wässerige Eumydrinlösung bleibt auf Zusatz von Natronlauge klar.

Die Salpetersäure läßt sich im Eumydrin unschwer durch die gebräuchlichen Reagenzien nachweisen: Zonenreaktion mit Schwefelsäure-Ferrosulfat, Diphenylaminschwefelsäure, Brucinlösung.

Im Gange der toxikologischen Analyse nach Dragendorff läßt sich das Eumydrin der schwach schwefelsauren Lösung durch mehrfach wiederholtes Ausschütteln mit Amylalkohol entziehen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus

0.2380 g Eumydrin 16.7 ccm N bei 16° und 751 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{26}O_6N_2$:	Gefunden:
N 7.67 Proz.	8.08 Proz.

Für das Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

Atropinium methylonitricum. — Atropiniummethylnitrat. — Eumydrin.

Weißes, mikrokrystallinisches Pulver, das, nach dem Trocknen bei 100°, den Schmelzpunkt 163° zeigt. Eumydrin ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, kaum löslich in Äther und in Chloroform.

0.01 g Eumydrin, mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade in einem Porzellanschälchen eingetrocknet, hinterläßt einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen weingeistiger Kalilauge eine violette Farbe annimmt.

Erwärmt man in einem Probierglase 0.01 g Eumydrin mit 1.5 ccm Schwefelsäure bis zur beginnenden Dunkelfärbung und setzt sofort vorsichtig 2 ccm Wasser hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit violett, zugleich tritt ein schwacher, eigenartig aromatischer Geruch auf.

Die Lösung von 0.05 g Eumydrin in 3 ccm Wasser bleibt auf Zusatz sowohl von 1 ccm Natronlauge wie von Ammoniak klar.

In kalter Schwefelsäure soll sich Eumydrin ohne Färbung lösen. Nach dem Verbrennen soll es einen Rückstand nicht hinterlassen.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!

19. Thermiol.[1])

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Thermiol wird von der Chemischen Fabrik Dr. Theodor Schuchardt-Görlitz eine 25prozentige wässerige Lösung von phenylpropiolsaurem Natrium in den Handel gebracht.

Das Präparat soll zur Inhalation bei Kehlkopf- und Lungentuberkulose Anwendung finden.

Maßgebend für seine Einführung war folgendes:

Die Phenylpropionsäure, $C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$, besitzt bakterizide Eigenschaften. Stärker indes treten diese hervor bei der um 2 H-Atome ärmeren Zimtsäure, $C_6H_5-CH=CH-COOH$, die ja auch in Form ihres Natriumsalzes, des bekannten Hetol, ausgiebige Verwendung findet in der Landererschen Zimtsäurebehandlung der Tuberkulose. Noch stärkere bakterienhemmende Eigenschaften setzte O. Löw bei der abermals um 2 H-Atome ärmeren Phenylpropiolsäure, $C_6H_5-C\equiv C-COOH$, voraus.

Von dieser Erwägung Löws ausgehend, hat Bulling[2]) das phenylpropiolsaure Natrium mit Erfolg zur Inhalation bei Kehlkopf- und Lungentuberkulose angewendet.

Mittelst eigens konstruierter Inhalationsapparate „Guttafer" und „Thermo-Variator" sollen zweimal täglich je 200 ccm einer mäßig erwärmten $^1/_2$—3prozentigen Lösung des Präparates inhaliert werden; die Stärke der Lösung wird allwöchentlich um 1 Proz. gesteigert, bis zu einem Maximum von 3 Proz.

Die Darstellung der Phenylpropiolsäure erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen von Zimtsäureäthylesterdibromid mit alkoholischem Kali im Sinne der nachstehenden Gleichung.

$$C_6H_5-CHBr-CHBr-COOC_2H_5 + 3KOH =$$
$$= C_6H_5-C\equiv C-COOK + 2KBr + C_2H_5OH + 2H_2O.$$

Die aus dem Kaliumsalze durch Säurezusatz in Freiheit gesetzte Phenylpropiolsäure wird durch Neutralisation mit Soda in ihr Natriumsalz übergeführt.

Dieses bildet ein weißes Pulver von etwas scharfem Geschmack.

Einer Literaturausgabe[3]) zufolge soll es „äußerst stark hygroskopisch sein und aus diesem Grunde seitens der darstellenden Fabrik in gelöster Form in den Handel gebracht werden. Nach meinen Untersuchungen trifft dies nur in beschränktem Maße zu; wenigstens hatten 0.35 g fein gepulvertes phenylpropiolsaures Natrium, durch Eindunsten aus Thermiol gewonnen, nach 24stündigem Stehen in offener Schale ihre Pulverform unverändert beibehalten; die Gewichtszunahme betrug 5 mg.

In Wasser ist phenylpropiolsaures Natrium äußerst leicht löslich, wenig dagegen in Alkohol.

Die wässerige Lösung des Präparates gibt mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag; Eisenchlorid erzeugt eine

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1905, Nr. 39.

[2]) Bulling, Münch. med. Wochenschr. 1904, 17. Vgl. auch Elkan und Wiesmüller, ibid. 1904, 18.

[3]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 1.

gelbbraune Fällung. Auch Bromwasser ruft eine weiße Trübung hervor. Dagegen entstehen weder mit Baryum-, noch mit Calciumsalzlösungen Niederschläge.

Beim Überschichten von konzentrierter Schwefelsäure mit Thermiol entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring; beim Umschütteln und gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkelbraun, dann trüb grün unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Abscheidung eines dunklen Öles; gleichzeitig tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf.

Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die grüne Farbe; durch Äther kann der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit ein Öl entzogen werden, das beim Destillieren gegen 200° farblos übergeht und in einer Kältemischung erstarrt. Es besteht aus Acetophenon; die Reaktion vollzieht sich im wesentlichen im Sinne der nachstehenden Formulierung:

$$\underset{\text{Phenylpropiolsäure}}{C_6H_5-C\equiv C-COOH} \xrightarrow{SO_4H_2} \underset{\text{Phenylacetylen}}{C_6H_5-C\equiv CH} + CO_2 \xrightarrow{SO_4H_2} \underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5-CO-CH_3}$$

Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich aus dem Thermiol die freie Phenylpropiolsäure als weißer Niederschlag aus; nach dem Trocknen und Auswaschen zeigt die Säure den Schmp. 136—137°.

Abgesehen von der oben erwähnten Reaktion mit Schwefelsäure läßt sich die Phenylpropiolsäure noch durch folgende Reaktion identifizieren:

Wird etwas Phenylpropiolsäure mit wenigen Tropfen starker Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt, die Flüssigkeit dann mit 1—2 ccm Wasser verdünnt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, so färbt sie sich gelbrot und zeigt gleichzeitig einen schwachen Geruch nach Benzaldehyd (Bulling).

Durch Kochen wird die Lösung des phenylpropiolsauren Natriums zersetzt; versetzt man die verdünnte Lösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleïnlösung und erhitzt, so färbt sie sich bleibend rot.

Beim Eindampfen von 4·3808 g Thermiol hinterblieben 1·0606 g festes Natriumphenylpropiolat = 24.18 Proz.

Der Rückstand wurde durch eine Natriumbestimmung identifiziert:

1.0606 g ergaben 0.4450 g SO_4Na_2.

Berechnet für $C_9H_5O_2Na$:	Gefunden:
Na 13.71 Proz.	13.60 Proz.

Abgesehen von Spuren Eisen und Chlor war Thermiol frei von Verunreinigungen.

Vom Organismus wird das phenylpropiolsaure Natrium beim Einatmen resorbiert; es läßt sich später im Harn nachweisen. Nach Bulling[1]) macht man 10 ccm oder mehr des zu untersuchenden Harns mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch und durchschüttelt dann mit 10—20 ccm Äther; die vom Äther getrennte, mit festem Ammoniumsulfat gesättigte wässerige Schicht wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; bei Anwesenheit von Phenylpropiolsäure trübt sich alsdann die Lösung; die

[1]) Münch. med. Wochenschr. 1904, 36.

durch Abfiltrieren oder Ausäthern isolierte Säure kann dann weiter identifiziert werden.

Für das Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

Liquor Natrii phenylopropiolici — Thermiol.

Klare Flüssigkeit von neutraler oder nur schwach saurer Reaktion und etwas scharfem Geschmacke. 100 Teile der Lösung enthalten 25 Teile phenylpropiolsaures Natrium.

Wird 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 1 ccm Thermiol überschichtet, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring, beim Mischen und nachfolgendem gelinden Erwärmen färbt sich das Gemisch erst braun, dann grün unter Gasentwicklung und Abscheidung öliger Tropfen; gleichzeitig tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf.

Die durch verdünnte Salzsäure aus dem Thermiol abgeschiedene freie Phenylpropiolsäure zeige nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmp. 136—137°.

Nach dem Verdünnen mit 4 Teilen Wasser soll Thermiol weder durch Baryumnitratlösung noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

1 ccm Thermiol werde mit je 4 ccm Wasser und Weingeist versetzt; in dieser Lösung soll Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit Salzsäure höchstens eine schwache Grünblaufärbung hervorrufen, ebenso soll mit Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure höchstens eine opalisierende Trübung entstehen.

---

20. Floricinpräparate.[1])

Von G. Fendler.

Im verflossenen Jahre berichtete ich[2]) über die Untersuchung des Floricins, eines mit Mineralölen mischbaren Produktes aus Rizinusöl, welches nach dem durch Reichspatent Nr. 104499 geschützten Verfahren von der Chemischen Fabrik Flörsheim (Dr. H. Nördlinger) hergestellt wird. Das Verfahren besteht kurz darin, daß man Rizinusöl solange destilliert, bis ca. 5 Proz. übergegangen sind; der Destillationsrückstand, das Floricin, bildet alsdann ein dickflüssiges Öl, welches im Gegensatz zum Rizinusöl mit Mineralölen mischbar ist.

Als besonderer Vorzug des Floricins, dessen Eigenschaften und Konstanten ich in der zitierten Arbeit mitteilte, wird in der Patentschrift sein Wasseraufnahmevermögen hervorgehoben, wodurch es zu einer vorzüglichen Grundlage für pharmazeutische Salben und Linimente geeignet sein soll.

Ich stellte seinerzeit fest, daß sich das Floricin sehr leicht mit großen Mengen Wasser emulgieren läßt, daß aber diese Emulsionen nur

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 64.

[2]) Arbeiten a. d. Pharm. Institut, Bd. II, S. 272.

sehr kurze Zeit haltbar sind. Herr Dr. Nördlinger teilte mir nun mit, daß sich haltbare Emulsionen erzielen lassen, wenn man dem Floricin 25—30 Proz. Ceresin oder Paraffinum solidum zusetzt. Gleichzeitig wurden unserem Institut einige Floricinpräparate, nämlich:

Floricinatsalbe, wasserfrei
Floricinatsalbe, wasserhaltig
Kresolfloricinat, 50prozentig } (Kresolseifenlösungen)
Kresolfloricinat, 66prozentig }

übersandt.

Die Untersuchung dieser Präparate, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker A. Walter vornahm, ergab folgendes:

Floricinatsalbe, wasserfrei.

Die Salbe ist gelblichweiß, geschmeidig, homogen.

Schmelzpunkt	59°
Verseifungszahl	128.1
Gehalt an Unverseifbarem	28.03 Proz.

Das Unverseifbare besteht aus Paraffin, wovon die Salbe mithin 28 Proz. enthält.

Floricinatsalbe, wasserhaltig.

Die Salbe ist gelblichweiß, homogen, crêmeartig.

Wassergehalt	25.02 Proz.
Verseifungszahl	100.6
Gehalt an Unverseifbarem	20.74 Proz.

Die Salbe ist demnach offenbar hergestellt durch Mischen von 75 T. der obigen Grundlage mit 25 T. Wasser. Auch bei längerer Aufbewahrung wurde eine Ausscheidung von Wasser nicht beobachtet.

Kresolfloricinat, 50prozentig.

Das Präparat stellt eine viskose Flüssigkeit von rotbrauner Farbe und Kresolgeruch dar.

Spez. Gew. . . . . . . 1.046 bei 15°

Die Flüssigkeit ist mit 1.8 und mehr Volumteilen Wasser klar mischbar. Die 10prozentige wässerige Lösung reagiert alkalisch.

Mit absolutem Alkohol mischt sich das Präparat in jedem Verhältnis klar, mit Petroläther bis zum Verhältnis von 1 Vol. Floricinat und 0.5 Vol. Petroläther.

Durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck [1]) wurden gefunden in 100 ccm:

Wasser	24.0 ccm
Kresole	49.6 „
hierin	
Neutralöle	0.53 g

Bei dem Destillationsverfahren mit Wasserdampf [2]) wurden gefunden in 100 g:

Kresole	51.8 g
Fettsäuren	23.8 „

[1]) Arbeiten aus dem Pharm. Institut der Universität Berlin, Bd. II, S. 381.
[2]) Ebenda, Bd. II, S. 383.

Kresolfloricinat, 66prozentig.

Das Präparat ist zur Verhütung von Verwechslungen grün gefärbt.

Spez. Gew. . . . . 1.054 bei 15°

Das 66prozentige Floricinat ist klar mischbar mit 2.3 und mehr Volumteilen Wasser. Die 10prozentige Lösung reagiert alkalisch.

Die Mischbarkeit mit Alkohol und Petroläther ist die gleiche wie die des 50prozentigen Präparates.

Durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck wurden gefunden in 100 ccm:

Wasser	9.6 ccm
Kresole	64.0 „
hierin	
Neutralöle	0.4185 g

Bei dem Destillationsverfahren mit Wasserdampf wurden gefunden in 100 g:

Kresole	65.44 g
Fettsäuren	20.84 „

Um uns von der Emulgierbarkeit des Paraffinfloricingemisches zu überzeugen, stellten wir eine Salbe her aus 72 T. Floricin und 28 T. Paraffinum solidum. Diese Grundlage gab beim Zusammenreiben mit 25 Proz. Wasser eine salbenförmige Emulsion, welche sich auch bei längerer Aufbewahrung nicht wieder trennte. Ein Zusatz von Paraffin vermag mithin in der Tat die Ausscheidung des Wassers zu verhindern.

Wie wir erfahren, wird das für medizinische Zwecke verwendete Floricin künftighin die Bezeichnung „Dericinöl“ erhalten, um Verwechslungen mit „Phloridzin“ zu vermeiden.

---

21. Urocitral.[1])

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Urocitral hat die Firma Rump & Lehners-Hannover Ende vorigen Jahres ein neues Diuretikum in den Handel gebracht.

Abgesehen von kurzen gleichzeitigen Veröffentlichungen in den Fachzeitungen[2]) ist über dieses Präparat bisher nur eine, auf brieflichen Mitteilungen der Darsteller beruhende Abhandlung in der Vierteljahresschr. für prakt. Pharm. 1905, 1, erschienen.

Danach „läßt sich Urocitral chemisch als Theobromin-Natriumzitrat ansprechen“. Es besitzt die Formel $C_7 H_7 N_4 O_2 Na . C_3 H_4 (OH) (COO Na)_3$. Seine Darstellung erfolgt durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Theobromin beziehentlich Natriumzitrat. Es stellt ein weißes, hygroskopisches, in Wasser, besonders beim Erwärmen mit alkalischer Reaktion

---

[1]) Vgl. Apoth.-Ztg. 1905, Nr. 77.
[2]) Pharm. Ztg. 1904, 99; Pharm. Centralh. 1904, 52.

leicht lösliches Pulver dar, das einen salzig-bitteren Geschmack besitzt, und 45 Proz. Theobromin enthält.

Der therapeutische Wert des Präparates soll darin zu suchen sein, daß die diuretische Wirkung des Theobromins durch die Anwesenheit von Natriumzitrat zu einer angenehmen gemacht wird; vor dem Diuretin speziell soll es den Vorzug besitzen, daß es frei ist von den bei jenem häufig zutage tretenden unangenehmen Nebenwirkungen, die dem Gehalt an Salizylsäure zugeschrieben werden. Als Dosis werden empfohlen 0.5 bis 1 g dreimal täglich in Substanz oder in Lösung.

Bei dieser Beschreibung mußte der angegebene Prozentgehalt an Theobromin (45 Proz.) auffallen, da sich für ein Präparat von der genannten Formel nur 39.13 Proz. Theobromin ergeben würden. Eine Nachprüfung des Urocitrals in bezug auf seine Zusammensetzung erschien daher wünschenswert.

Das zur Untersuchung vorliegende Präparat befand sich in aus dem Großhandel bezogener unverletzter Originalpackung (Glas). Es stellte ein weißes hygroskopisches Pulver dar, löslich in etwa der doppelten Menge kaltem und der gleichen Menge warmem Wasser. Die Lösung besaß alkalische Reaktion; der Geschmack des Urocitrals war erst salzig, dann bitter. Die einzelnen Komponenten, Theobromin, Zitronensäure und Natrium, ließen sich in bekannter Weise ohne weiteres nachweisen. Die Prüfung auf etwaige Verunreinigungen, insbesondere von Koffeïn, verlief negativ.

Zur Ermittelung des Theobromingehaltes wurde zunächst der Stickstoff bestimmt. Es wurden dabei gefunden im Mittel:

16.54 Proz. N, entsprechend 53.07 Proz. Theobromin bzw. 64.88 Proz. Theobromin-Natrium, $C_7 H_8 N_4 O_2 . Na OH$.

Die Bestimmung des Theobromins nach der Kalk-Chloroform-Extraktionsmethode[1]) ergab:

52.26 Proz. Theobromin, entsprechend 63.89 Proz. Theobromin-Natrium.

Zur weiteren Charakterisierung wurde in der wässerigen Lösung des Urocitrals das Alkali mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator titriert; die verbrauchte Menge $\frac{n}{10}$ Säure entsprach 6.68 Proz. Natrium bzw. 52.32 Proz. Theobromin bzw. 63.85 Proz. Theobromin-Natrium.

In der titrierten Flüssigkeit wurde die Zitronensäure mittels Baryumacetat gefällt, das Baryumsalz weiterhin mit Schwefelsäure zerlegt und als Baryumsulfat gewogen; es ergaben sich dabei, auf Natriumzitrat, $C_3 H_4 (OH)(COO Na)_3$, umgerechnet, im Mittel:

30.66 Proz. Natriumzitrat, entsprechend 8.21 Proz. Natrium.

In Übereinstimmung mit den obigen Resultaten wurden aus dem beim Abrauchen des Urocitrals mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Natriumsulfat berechnet:

14.91 Proz. Natrium.

---

[1]) Fernau, Pharm. Post 1905, 5.

Für ein Präparat von der Formel $C_7H_7N_4O_2Na.C_3H_4(OH)(COONa)_3$ würden sich ergeben:

39.13 Proz. Theobromin, 56.07 Proz. Natriumzitrat, 20.02 Proz. Natrium; überhaupt gefunden:

52.22 Proz. Theobromin, 30.66 Proz. Natriumzitrat, 14.91 Proz. Natrium.

Aus der Untersuchung ergibt sich also, daß dem Urocitral die ihm zugeschriebene Zusammensetzung $C_7H_7N_4O_2Na . C_3H_4(OH)(COONa)_3$ nicht zukommt; es dürfte, vorausgesetzt, daß die Darstellung in der oben angedeuteten Weise erfolgt, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener derartiger Doppelsalze darstellen. Den gefundenen Zahlen nähern sich die Werte für eine Verbindung

$$3\,C_7H_8N_4O_2 . NaOH . C_3H_4(OH)(COONa)_3;$$

Berechnet: 58.81 Proz. Theobromin, 28.08 Proz. Natriumzitrat, 15·04 Proz. Natrium überhaupt.

Möglicherweise bildet eine Verbindung dieser Zusammensetzung den Hauptbestandteil des Urocitrals.

22. Zur Wirkung des Exodins.

Von F. Zernik.

In Nr. 63 der Apotheker-Zeitung 1904 berichtete ich über meine Untersuchung des Exodins.[1])

Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren, wie hier kurz rekapituliert sei, folgende:

1. Exodin ist nicht, wie von der darstellenden Fabrik behauptet wurde, Diacetylrufigallussäuretetramethyläther vom Schmp. 180—190°.
2. Exodin ist überhaupt kein einheitlicher Körper, vielmehr ein Gemisch aus Rufigallussäurehexamethyläther, Acetylrufigallussäurepentamethyläther und Diacetylrufigallussäuretetramethyläther. Der letztere hat den Schmp. 262°.
3. Die ekkoprotische Wirkung des Exodins ist dem Rufigallussäurehexamethyläther zuzuschreiben, währenddem Acetylrufigallussäurepentamethyläther und Diacetylrufigallussäuretetramethyläther nach den angestellten Versuchen wirkungslos zu sein scheinen.

Die Richtigkeit des chemischen Teiles dieser Untersuchungen ist seitens der Scheringschen Fabrik inzwischen zugegeben worden.[2]) Dagegen sind gegen die Resultate der orientierenden Vorversuche bezüglich der physiologischen Wirkung der Einzelbestandteile des Exodins, die seinerzeit in Gemeinschaft mit Herrn Dr. med. Kleist von mir vorgenommen wurden, von W. Ebstein Einwände erhoben worden.[2]) Ebstein spricht dem Hexamethyläther jegliche Wirksamkeit ab, schreibt dagegen dem Diacetyltetramethyläther eine beschränkte und dem Acetylpentamethyläther

[1]) Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, II, 190 ff.
[2]) Deutsche mediz. Wochenschr. 1905, 2.

eine starke, bisweilen mit kolikartigen Schmerzen verbundene abführende Wirkung zu.

Der auffallende Widerspruch zwischen diesen Angaben und dem Ausfall unserer früheren Versuche veranlaßte mich zu einer nochmaligen Nachprüfung.

Herr Dr. med. Jonescu, zur Zeit in unserem Institut tätig, erklärte sich in dankenswerter Weise bereit, die diesbezüglichen Versuche am eigenen Leibe unter Beobachtung aller in Betracht kommenden Kautelen vorzunehmen.

Diese Untersuchungen erstreckten sich auf die Wirksamkeit des Hexamethyl- und des Acetylpentamethyläthers, da bezüglich der Wirkung des Diacetyltetramethyläthers auch Ebstein vorwiegend negative Resultate zu verzeichnen hatte.

Sie wurden in der Weise angestellt, daß Herr Dr. Jonescu in Zwischenräumen von je 6 Tagen bei sonst absolut normaler Verdauung jeweils früh 9 Uhr 1 g des betreffenden Präparates einnahm, ohne zu wissen, um welches von den in Betracht kommenden Körpern es sich handelte.

Nach seinen Berichten waren folgende Wirkungen zu beobachten:

I. Rufigallussäurehexamethyläther.

1. In den folgenden 48 Stunden je 2 Entleerungen täglich statt je einer, wie sonst; Konsistenz normal.
2. Keinerlei Wirkung.
3. Nach 28 Stunden eine einmalige reichliche Entleerung von weicher Konsistenz, begleitet von merklichen kolikartigen Schmerzen.
4. Nach 26 Stunden kolikartige Schmerzen, kurz darauf eine einmalige reichliche Entleerung von recht weicher Konsistenz.
5. Keinerlei Wirkung.

II. Acetylrufigallussäurepentamethyläther.

1. Am Nachmittag des zweiten Tages neben der gewöhnlichen noch eine weitere Entleerung von normaler Konsistenz, begleitet von sehr gelinden kolikartigen Schmerzen.
2. Am Abend des zweiten Tages eine Entleerung von weicher, nicht diarrhoischer Konsistenz, begleitet von ziemlich heftigen kolikartigen, bis zum nächsten Stuhlgang am andern Morgen andauernden Schmerzen.
3. Am Abend des ersten Tages eine Entleerung von weicher Konsistenz, begleitet von kolikartigen Empfindungen, die sich auch während der Nacht bemerkbar machten. Früh eine fast flüssige Entleerung, ebenfalls von leichten kolikartigen Schmerzen begleitet; die letzteren treten am Nachmittag des Tages wieder ab und zu auf; am Abend erfolgt abermals eine diarrhoische Entleerung.
4. Am ersten Tage eine zweite Entleerung von normaler Konsistenz ohne irgendwelche unangenehme Empfindung.

Aus dem wechselnden Ausfall der vorstehenden, von sachkundiger Seite am eigenen Leibe angestellten Versuche ergibt sich, daß die Wirkung

des Rufigallussäurehexamethyläthers wie des Acetylrufigallussäurepentamethyläthers selbst unter gleichen Verhältnissen eine sehr verschiedene sein kann.

Im Hinblicke hierauf erklären sich dann auch vielleicht die auffallenden Widersprüche in den Resultaten der Untersuchungen von Ebstein und der orientierenden, von Kleist und mir seinerzeit vorgenommenen Vorversuche.

---

23. Über Darstellung und Prüfung des Chininum arsenicicum.

Von R. Lucius.

8 T. Chininhydrochlorid werden in 200 T. warmem Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Umrühren mit einer Auflösung von 3.1 T. Natriumarsenat in 100 T. Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt und solange mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opaleszenz zeigt. Der Niederschlag wird hierauf aus 1000 T. siedendem Wasser umkrystallisiert, auf einem Filter gesammelt und, vor Licht geschützt, bei 30° getrocknet.

Glänzende, weiße, nadelförmige, an der Luft langsam verwitternde Krystalle, die sich in etwa 700 T. kaltem und in 45 T. siedendem Wasser lösen. Die wässerige Lösung (1 : 300) gibt mit Silbernitratlösung eine rotbraune Fällung. 5 ccm der Lösung werden durch Zusatz von 1 ccm Chlorwasser und von Ammoniakflüssigkeit im Überschusse grün gefärbt.

0.5 g Chininarsenat werden unter Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. Nach zweistündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag auf einem gewogenen, bei 100° getrockneten Filter gesammelt, allmählich mit 25 T. Wasser ausgewaschen und bei 100—150° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der hinterbleibende Rückstand soll 0.315—0.325 g betragen.

Das Filtrat wird mit dem Waschwasser auf etwa 15 ccm eingedampft, nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit durch ein Filter von 5 cm Durchmesser filtriert und letzteres mit 10 ccm Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird durch Hinzufügen einer Mischung von gleichen Teilen Magnesiumsulfatlösung, Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit vollkommen ausgefällt. Der Niederschlag wird nach 24stündigem Stehen auf einem gewogenen, bei 100° getrockneten Filter gesammelt, allmählich mit 15 ccm eines Gemisches aus 1 T. Ammoniakflüssigkeit und 2 T. Wasser ausgewaschen und bei 100—105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der hinterbleibende Rückstand soll 0.096 bis 0.100 g betragen.

1 g Chininarsenat soll bei 100° getrocknet nicht mehr als 0.15 g an Gewicht verlieren.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!

Ausgeführte Analysen zur Ermittlung der Zusammensetzung des Chininum arsenicicum:

Chininbestimmung:

I. 0.5 g Chininum arsenicicum lieferten 0.3155 g Chinin.
II. 0.5 „ „ „ „ 0.3187 „ „

Kontrollbestimmungen mit unbekannter Substanzmenge:

I. gef. 0.462—0.477 g; gegeben waren 0.472 g Chininum arsenicicum.
II. „ 0.487—0.503 „; „ „ 0.495 „ „ „
III. „ 0.535—0.552 „; „ „ 0.545 „ „ „

Arsenbestimmung.

I. 0.5 g Chininum arsenicicum lieferten 0.0988 g AsO_4MgNH_4.

Kontrollbestimmung mit unbekannter Substanzmenge:

II. gef. 0.468—0.488 g; gegeben waren 0.472 g Chininum arsenicicum.

Wasserbestimmung.

1 g Chininum arsenicicum verlor bei 100—105° 0.1464 g an Gewicht.

Gefunden also:

69.4 Proz. Chinin
19.4 „ AsO_4MgNH_4
15.4 „ H_2O.

24. Über ein mit Parachloracetanilid verfälschtes Phenacetin.[1])

Von C. Mannich.

Vor einiger Zeit wandte sich eine ausländische Firma an Herrn Professor Dr. Thoms mit der Bitte, eine Probe Phenacetin, mit der Vergiftungsfälle vorgekommen waren, auf ihre Reinheit zu untersuchen. Wie die betreffende Firma mitteilte, hatte die Vergiftung mit dem Präparate zwar nicht zum Tode geführt, indessen konnte das Leben des Betreffenden doch nur mit Mühe und Not erhalten werden.

Die Prüfung des Phenacetins ergab zunächst, daß das Präparat allen Anforderungen des deutschen Arzneibuchs entsprach, bis auf den Schmelzpunkt, der bei 119—120°, statt bei 134—135° lag. Schon daraus ergab sich, daß das Phenacetin ganz erheblich verunreinigt sein mußte. Weiterhin wurde durch die Elementaranalyse gefunden, daß das fragliche Präparat 5·89 Proz. Chlor enthielt, während Phenacetin bekanntlich chlorfrei ist.

Aus einigen Vorversuchen ergab sich zunächst, daß das Chlor in organischer Verbindung vorhanden sein mußte. Das Präparat hinterließ beim Verbrennen keinen Rückstand und gab in Lösung mit Silbernitrat keine Fällung. Es wurde nun versucht, durch Umkrystallisieren aus ver-

[1]) Vgl. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905, Heft 2.

schiedenen Lösungsmitteln eine Trennung des Gemisches zu bewirken, doch waren die Resultate zunächst nicht ermutigend, da der verunreinigende Körper offenbar ähnliche Löslichkeitsverhältnisse besaß, wie Phenacetin. Schließlich führte folgender Weg zum Ziele. Das Material wurde fein zerrieben und mit der zehnfachen Menge Äther zwei Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurde der Äther abdestilliert; der dabei hinterbleibende Rückstand enthielt nun sehr viel mehr von der chlorhaltigen Verbindung, als das ursprüngliche Untersuchungsobjekt, daneben noch Phenacetin. Zur weiteren Trennung wurde nun wiederholt mit unzureichenden Mengen Wasser ausgekocht und die einzelnen Lösungen der Krystallisation überlassen. Die erste Auskochung nahm fast das ganze Phenacetin auf, sie lieferte eine Kristallisation vom Schmp. 115—118°. Die zweite Auskochung ergab eine Krystallisation vom Schmp. 120—152°, die dritte vom Schmp. 150—175°, die vierte vom Schmp. 175—177°. Durch weiteres methodisches Umkrystallisieren aus Wasser wurde schließlich ein Körper erhalten, der zollange, weiße Nadeln bildete, bei 175—177° schmolz, nicht die Indophenolreaktion gab und vollständig den Charakter einer einheitlichen Verbindung besaß. Dieser Körper wurde zur Analyse (nach Dennstedt) gebracht.

0.1644 g Substanz lieferten 0.3424 g CO_2, 0.0747 g H_2O und 0.1408 g AgCl.

0.1536 g Substanz lieferten 10.8 ccm N, bei 749 mm und 17.5° gemessen.

Berechnet für C_8H_8ClNO:	Gefunden:
C 56.61 Proz.	56.80 Proz.
H 4.77 „	5.08 „
Cl 20·91 „	21.17 „
N 8.28 „	8.07 „

Diese Analyse führt also zu dem Ergebnis, daß der dem Phenacetin beigemischte Körper nach der Formel C_6H_8ClNO zusammengesetzt ist. Von den zur Zeit bekannten Verbindungen, deren Zusammensetzung dieser Formel entspricht, schmilzt das Parachloracetanilid,

$$C_6H_4\langle{}^{NH.CO.CH_3\,(1)}_{Cl\,(4)}$$

ebenfalls bei 175—177°. Die Vermutung lag also nahe, daß der verunreinigende Körper Parachloracetanilid war. Um diese Frage zu entscheiden, wurde Parachloracetanilid zum Vergleiche aus p-Chloranilin und Essigsäureanhydrid hergestellt. Es ergab sich, daß dieses synthetisch gewonnene p-Chloracetanilid mit dem aus dem Phenacetin isolierten Körper im Äußeren wie in den Eigenschaften völlig übereinstimmte. An einem Gemisch der beiden Substanzen konnte eine Schmelzpunktdepression nicht beobachtet werden, der Schmelzpunkt lag wieder bei 175—177°. Auch folgende, von Herrn Prof. Thoms aufgefundene, aber bisher nicht publizierte Farbreaktion trat bei beiden Körpern auf: Kocht man einige Krystalle des p-Chloracetanilids mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine violettblaue Farbe auf; reines Phenacetin färbt sich dabei schmutzig rotbraun. Aus diesem Befunde geht mit aller Sicherheit hervor, daß der dem Phenacetin beigemengte Körper Parachloracetanilid war. Andere

Verunreinigungen konnten nicht aufgefunden werden. Da in dem Untersuchungsmaterial 5·89 Proz. Chlor enthalten waren, der Chlorgehalt des reinen p-Chloracetanilids aber 20·91 Proz. beträgt, so berechnet sich die anwesende Menge an Parachloracetanilid auf etwa 28 Proz. Das untersuchte Phenacetin bestand also aus einem Gemisch von 28 Proz. Parachloracetanilid und 72 Proz. Phenacetin.

Über die physiologische Wirkung des Parachloracetanilids scheint nichts bekannt geworden zu sein; vom Parabromacetanilid, das unter dem Namen Antisepsin zeitweise im Gebrauch war, weiß man hingegen, daß es wegen Kollapsgefahr innerlich nur mit Vorsicht in Dosen von 0.02—0.1 g gegeben werden darf. Die Möglichkeit liegt sehr nahe, daß Parachloracetanilid ähnlich stark wirkt.

Wie diese erstaunliche Verfälschung des Phenacetins zu erklären ist, darüber lassen sich nur Vermutungen aufstellen. Die dispensierende Apotheke hat sicher keine Schuld, schon aus dem Grunde, weil Parachloracetanilid arzneilich nicht verwendet wird und folglich in Apotheken nicht vorrätig ist. Von der Fabrikation, etwa infolge mangelhafter Reinigung, kann das Parachloracetanilid auch nicht herstammen, da bei der Darstellung des Phenacetins Gelegenheit zur Bildung von Parachloracetanilid nirgends gegeben ist. So bleibt als wahrscheinlichste Vermutung die, daß reines Phenacetin versehentlich oder absichtlich mit Parachloracetanilid vermischt worden ist, und zwar bevor das Präparat in die Apotheke gelangte. Eine große chemische Fabrik, die selbst Phenacetin produziert und die Marktverhältnisse genau kennt, glaubt annehmen zu dürfen, daß der Ursprung des fraglichen Phenacetins in der Schweiz und deren Konterfassonindustrie zu suchen ist. Ein Phenacetin deutschen Ursprungs von auch nur annähernd solcher Unreinheit ist tatsächlich bisher nie beobachtet worden.

Der vorstehend geschilderte Fall zeigt recht deutlich, wie wichtig es für den praktischen Apotheker ist, seine Arzneimittel sorgfältig zu untersuchen. Die Ausführung einiger Identitätsreaktionen genügt nicht, um derartige Vorkommnisse auszuschließen. Ebensowenig ist man imstande, durch Farbreaktionen, die ja das Arzneibuch zahlreich vornehmen läßt, auf alle Verunreinigungen zu prüfen; denn diese Farbreaktionen zielen meist nur auf wenige, ganz bestimmte Körper. Dagegen wird bei Arzneimitteln aus dem Gebiete der organischen Chemie eine einfache Schmelzpunktsbestimmung meist Auskunft über den Reinheitsgrad geben (wie es auch für den geschilderten Fall zutrifft), falls dem betreffenden Präparat ein scharfer Schmelzpunkt überhaupt zukommt. Schmilzt ein sorgfältig getrockneter Körper nicht bei der Temperatur, bei der er nach den Angaben des Arzneibuches schmelzen soll, so ist er für seine pharmazeutische Verwendung nicht rein genug. Ist der Schmelzpunkt richtig und scharf, so ist eine erhebliche Verunreinigung ausgeschlossen. Deshalb sollte die Bestimmung des Schmelzpunktes noch mehr in den Vordergrund treten, als es jetzt der Fall ist, d. h. bei den Prüfungen in der Apotheke sollte die Bestimmung des Schmelzpunktes in erster Linie ausgeführt werden. Darauf müßte auch durch eine andere Fassung der betreffenden Artikel des Arzneibuches hingewirkt werden. Zur Zeit findet sich der Vermerk über

den Schmelzpunkt in demselben Abschnitt, in dem die äußeren Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse des betreffenden Arzneimittels angegeben werden, also im beschreibenden Teile. Die Lage des Schmelzpunktes eines Arzneimittels ist aber für den Apotheker mehr, als eine erwähnenswerte Eigenschaft, sie ist in erster Linie ein Kriterium für die Reinheit. Deshalb gehört die Angabe des Schmelzpunktes an die Spitze des Abschnittes, der sich mit der Prüfung auf Reinheit befaßt. Wenn man dort direkt forderte: — soll bei —⁰ schmelzen, so würde diese vornehmste und dabei einfachste Prüfung in den Apotheken bald die Beachtung finden, die sie verdient.

B. Spezialitäten und Geheimmittel.

25. Noordyl-Tropfen.[1]

Von F. Zernik.

In der sogenannten Geheimmittelverordnung vom 8. Juli 1903 ist unter den Mitteln der Anlage B, die nur auf schriftliche ärztliche Anweisung abgegeben werden dürfen, auch Noortwycks Diphtheriemittel aufgeführt.

Inzwischen ist von demselben Darsteller unter dem Namen „Noordyl-Tropfen" ein neues Präparat in den Handel gebracht worden, das dem gleichen Zwecke dienen soll, wie das eingangs erwähnte.

Diese Noordyl-Tropfen wurden dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin seitens der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins zur Untersuchung übersandt.

Die Annahme lag nahe, daß das Präparat lediglich das alte Noortwycksche Diphtheriemittel unter verändertem Namen und abgeänderter Aufmachung darstelle.

Nach Hahn-Holfert besteht das Noortwycksche Diphtheriemittel in der Hauptsache aus Kreosot, Ol. Rusci und Spiritus (Tinct. Rusci comp.).

Nach Arends, Neue Arzneimittel und Spezialitäten, ist die Zusammensetzung folgende:

Spir. dilut.	32.5,
Ol. Fagi empyreumat.,	
Ol. Rusci	ana 5.0,
Ol. Menth. pip.,	
Ol. Anisi vulg.	ana gtt. II,
Saccharin	0.05,
Kal. sulfurat.	2.0,
Tinct. Castorei	2.0.

Die äußere Umhüllung des Untersuchungsobjektes bestand in einem gelblichen Pappkarton; die darin befindlichen Drucksachen enthielten eine Gebrauchsanweisung, dagegen ebensowenig wie die Etiketten eine Angabe

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 3.

der Bestandteile des Mittels. Dieses letztere selbst befand sich in einer flachen, achteckigen Flasche. Es stellte eine fast klare braune Flüssigkeit dar von saurer Reaktion und ausgesprochenem Teergeruch. Die Menge betrug 42 g bzw. 50 ccm.

10 ccm lieferten bei der Destillation gegen 8 ccm spirituöses Destillat von charakteristischem Teergeruch; das Destillat trübte sich auf Zusatz von Wasser. Der wässerige Auszug des durch Eindunsten des Präparates gewonnenen teerigen Rückstandes färbte sich mit verdünnter Eisenchloridlösung grün.

Alkaloide oder Metallgifte wurden nicht gefunden, wohl aber Kalium, daneben noch etwas Natrium und Calcium und Spuren Eisen und Mangan, ferner Schwefelsäure und Spuren Chlor, während sich in der ursprünglichen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff nicht nachweisen ließ.

Demnach scheint die Zusammensetzung der Noordyl-Tropfen der zweiten, von Arends angegebenen Vorschrift zu entsprechen.

Der Abgabe des Mittels in den Apotheken steht nach den derzeit geltenden Vorschriften nichts im Wege.

Inwieweit die Noordyl-Tropfen eine Umgehung der Geheimmittelverordnung darstellen, ist hier nicht der Ort zu entscheiden.

26. Pink-Pillen.[1]

Von F. Zernik.

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer hohen, runden, weißetikettierten Holzbüchse, die zunächst mit je einem Prospekt in deutscher und in französischer Sprache und weiter mit einer bedruckten, rosafarbenen Papierhülle umwickelt war.

Nach der Aufschrift auf den Etiketten werden die „Pilules Pink pour personnes pâles du Dr. Williams, le grand regénérateur du sang et tonique des nerfs“ von Gablin & Cie.-Paris hergestellt und zum Preise von 3.50 Frcs. (2.80 M.) vertrieben.

Der Inhalt der Holzbüchse bestand in 36 eiförmigen, rosa gefärbten Dragees im durchschnittlichen Gewicht von 0.34 *g*.

Nach einer auf der Umhüllung befindlichen Notiz enthalten sie:

Pot. Carb.	0.07
Ferri Sulph.	0.08
Mangan. oxyd. puriss.	0.002
Neuraemin.	0.05
Sacchar.	0.5"

Die Untersuchung ergab folgendes:

Die Pillen zerfällen sehr schwer selbst in warmem Wasser. Entsprechend den obigen Angaben ließen sich Eisen, Kalium, Mangan und Schwefelsäure unschwer nachweisen, dagegen wurde keine Kohlensäure gefunden. Weiter wurde noch die Anwesenheit von Phosphorsäure festgestellt. Diese Phosphorsäure ließ sich auch im alkoholischen Auszug der

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 11.

Pillen nachweisen, so daß unter „Neurämin" — Angaben über ein Präparat dieses Namens sind in der Literatur bisher nicht vorhanden [1]) — wahrscheinlich Lecithin bzw. ein lecithinhaltiges Präparat zu verstehen ist. Weiter ließ sich aus dem sauren Auszuge der Pillen eine geringe Menge eines Körpers isolieren, der die Bornträgersche Aloïnreaktion gab; aus der purpurrot gefärbten ammoniakalischen Lösung wurde er durch Säure in Gestalt gelber Flocken gefällt; danach scheint in den Pillen ein emodinhaltiger — also abführender (entgegen den Angaben des Prospekts) — Bestandteil enthalten zu sein; die zu dessen näherer Charakterisierung angestellten Reaktionen waren indes nicht eindeutig genug, um bestimmte Schlüsse zu gestatten.

Weitere Bestandteile, insbesondere metallische oder vegetabilische Gifte, konnten in den Pillen nicht nachgewiesen werden.

Die freihändige Abgabe der Pink-Pillen in den Apotheken unterliegt nach den geltenden Bestimmungen somit keiner Beschränkung.

II. [2])

Zu der Notiz in Nr. 30 der „Apoth.-Ztg." betr. Pink-Pillen möchte ich bemerken, daß anscheinend verschieden zusammengesetzte Präparate im Handel sind. [3])

Die von Kuptsche untersuchten Pillen (Pharm. Journ. 1904, 44) enthalten neben anderen, in den von mir untersuchten nicht vorhandenen, indifferenten Stoffen auch Arsen, dagegen kein Mangan, keine Phosphorsäure und kein Emodin, wie ich es in den mir vorliegenden Pillen auffinden konnte.

Demgegenüber weise ich nochmals darauf hin, daß die seinerzeit von mir untersuchten, von Gablin & Cie.-Paris hergestellten Pink-Pillen, deren äußere Aufmachung in Nr. 11 der Apotheker-Zeitung 1905 genau beschrieben wurde, keine starkwirkenden Stoffe enthalten, und daß der freihändigen Abgabe dieses Präparates in den Apotheken nichts im Wege steht.

---

27. Slankal. [4])

Von F. Zernik.

Slankal wird von dem hygienischen Institut F. J. Wallbrecht-Berlin W. hergestellt und zum Preise von 2.25 M. pro Flasche vertrieben;

---

[1]) Einer neuerdings (Pharm. Ztg. 1906, 7) erschienenen Notiz zufolge soll Neurämin darstellen eine „chemische Verbindung aus Lecithin, Hämatin und Smilacin".

[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 34.

[3]) Die wechselnde Zusammensetzung der Pink-Pillen ist auch von anderer Seite bestätigt worden; vgl. Warnung des Karlsruher Orts-Gesundheitsrates, Nr. 224 vom 24. Oktober 1901, ferner Pharm. Weekblad 1904, 41 und 1905, 27, Pharm. Ztg. 1905, 53.

[4]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 15.

es soll als Entfettungsmittel dienen und ist der wesentliche Faktor bei der „Slankal-Zehrkur".

Der dem Präparat beiliegende Prospekt enthält u. a. folgendes:

„. . . . Diejenige Korpulenz, die sich infolge der allgemeinen Körperbeschaffenheit und Veranlagung bei zu reichlicher Nahrungszufuhr einstellt, ist ein ganz naturgemäßer Vorgang, lediglich ein Schönheitsfehler, keine Krankheit. Slankal ist daher auch kein Heilmittel, sondern lediglich ein Kosmetikum."

„. . . . In der Zusammensetzung den Bestandteilen des frischen Obstes ähnelnd, besitzt es nicht dessen oft schädliche Nebenwirkungen, sondern nur dessen Vorzüge und diese sind ja allgemein bekannt, so z. B. die blutreinigende, verjüngende Wirkung einer Trauben- oder Zitronenkur."

„. . . . Die Zusammensetzung des Slankal ist derart eigenartig, daß z. B. einzelne Ingredienzien in den meisten Apotheken gar nicht vorrätig sind, und wenn, dann meist nicht in frischem Zustand. . . . ."

Die Untersuchung des Slankal ergab folgendes:

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einem runden, mit Metalldeckel verschlossenen Glase. Es stellte ein ganz schwach rosa gefärbtes Pulver dar, durchsetzt von vereinzelten stärker rot gefärbten Partikeln. Die Gesamtmenge betrug 73 g.

In Wasser war das Präparat unter Aufbrausen löslich, die Lösung besaß einen etwas salzigen Geschmack.

Die Analyse ergab die Anwesenheit von Natrium, neben etwas Kalium, außerdem ließen sich nachweisen Kohlensäure, Weinsäure und Zitronensäure.

Durch wasserfreien Äther ließ sich dem Slankal eine sehr geringe Menge einer fettigen Substanz von mildem Geschmack entziehen; die aus 30 g gewonnene Ausbeute war indes viel zu gering, um eine nähere Bestimmung auch nur annähernd zu gestatten; möglicherweise handelt es sich um eine bloße Verunreinigung.

Die oben erwähnten stärker rot gefärbten Partikeln wurden durch vorsichtiges Auslesen möglichst isoliert; sie erwiesen sich, abgesehen von der Färbung, qualitativ ebenso zusammengesetzt wie das übrige Pulver.

Die quantitative Bestimmung der Bestandteile des Slankals ergab folgende Werte:

33.72	Proz.	Weinsäure,
16.27	„	Zitronensäure,
0.8568	„	Kalium bzw.
4.119	„	Tartarus depuratus,
13.83	„	Chlornatrium,
60.04	„	Gesamtalkali.

Demnach dürfte Slankal aller Wahrscheinlichkeit nach darstellen ein schwach rot gefärbtes Gemisch aus rund

30	Proz.	Weinsäure,
16	„	Zitronensäure,
4	„	Weinstein,
14	„	Chlornatrium und
36	„	trockenem Natriumkarbonat.

28. Fucol.[1])

Von G. Fendler.

Fucol, „ein aus jodhaltigen Meeralgen und geeigneten Pflanzenölen nach patentiertem Verfahren hergestellter vollwertiger Lebertranersatz", wird von den „Deutschen Fucolwerken, G. m. b. H. (Bremen), in den Handel gebracht. Nach D. R.-P. Nr. 157292 vom 19. Juni 1903 (K. Fr. Töllner in Bremen) bezweckt das erwähnte Verfahren[2]), fette Öle von hoher Emulgierbarkeit und mit einem Gehalt von Jod zu gewinnen, welche den gleichen medizinischen Wert haben wie Lebertran. Frisch gepflückte jodhaltige Algenarten des Meeres, z. B. Laminaria digitata, Laminaria saccharina, Fucus serratus, Fucus vesiculosus u. a. werden getrocknet, zerschnitten und in eisernen Trommeln soweit geröstet, daß sie sich leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen. Das Röstgut wird fein gemahlen und sofort mit 9 Teilen Sesam- oder Erdnußöl vermischt. Hierbei gehen aus den Algen die in Öl löslichen Stoffe, besonders ein „empyreumatisches Öl von sehr hoher Säurezahl", in das zum Ausziehen benutzte Öl über. Nach achttägigem Stehen wird abgegossen, ausgepreßt und filtriert. Man verwendet 10 Teile gerösteter Algen auf 90 Teile fetten Öles.

Über das Fucol sind, in erster Linie von medizinischer Seite, eine Reihe von Mitteilungen erschienen, welche auch in einer von den Fucolwerken herausgegebenen Broschüre[3]) zum Abdruck gelangt sind. In diesen Mitteilungen werden als besondere Vorzüge des Fucols, welche es in seiner Wirkung dem Lebertran zur Seite stellen sollen, hervorgehoben:

1. die erhöhte Emulgierbarkeit,
2. der Gehalt an Jod,
3. der angeblich hohe Gehalt an freien Fettsäuren.

Wegen seines „angenehmen nußartigen" Geschmacks soll das Fucol auch von den empfindlichsten Patienten gern genommen werden.

Als Identitätsreaktion für Fucol wird die folgende angegeben: „Löst man 1 ccm Fucol in 1 ccm Chloroform und gibt 1 Tropfen konzentrierte reine Schwefelsäure hinzu, so zeigt das Gemisch nach dem Durchschütteln eine charakteristische grasgrüne Färbung."

Eine chemische Untersuchung des Fucols hat vor kurzem Aufrecht[4]) vorgenommen. Dieser Autor fand folgende Konstanten:

Spezifisches Gewicht	0.9228
Drehungsvermögen	+ 16°
Säurezahl	2.13 (auf Ölsäure berechnet)
Jodzahl	107
Verseifungszahl	196
Gehalt an flüchtigen Fettsäuren	0
Schmelzpunkt der Fettsäuren	26° C
Jodzahl der Fettsäuren	110

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 17.
[2]) Chem.-Ztg. 28, 1214.
[3]) Fachwissenschaftliche Arbeiten über Fucol.
[4]) Pharm. Ztg. 1904, Nr. 104.

Jod konnte Aufrecht im Fucol nicht nachweisen, und er gelangt zu dem Schlusse, daß Fucol in jeder Beziehung die größte Übereinstimmung mit dem aus den Samen von Sesamum orientale und anderen Sesamarten gewonnenen Öle zeigt.

In Anbetracht der Bedeutung, welche die Frage nach dem Wesen dieses angeblich vollwertigen Ersatzes eines unserer wichtigsten natürlichen Nähr- und Heilmittel für den Arzt und Apotheker besitzen muß, habe ich auf Veranlassung des Deutschen Apotheker-Vereins gleichfalls eine Untersuchung des Fucols vorgenommen.

Zur Untersuchung gelangte eine unserem Institute durch die Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins übersandte Originalflasche Fucol. Außerdem stellten uns die Deutschen Fucolwerke auf unser Ersuchen Proben des verwendeten Rohmaterials — unzerkleinerte sowohl als auch geröstete und gemahlene Algen — bereitwilligst zur Verfügung, wofür wir hiermit unseren besten Dank aussprechen. Auf unsere Erkundigung nach der von ihnen zum Nachweise von Jod im Fucol angewendeten Methode teilten uns die Fabrikanten mit, daß seinerzeit Norrenberg Spuren von Jod in den aus den Algen in das fette Öl übergehenden Extraktivstoffen gefunden habe; näheres über die Methode sei ihnen nicht bekannt, sie glaubten auch, daß der medizinische Wert des Fucols eher in der leichten Emulgierbarkeit des Präparates zu suchen sei.

Das von mir untersuchte Fucol war von gelbgrüner Farbe, besaß einen schwachen aromatischen Geruch und öligen, etwas kratzenden Geschmack.

Die Sesamölreaktionen mit Furfurol und Salzsäure sowie mit Zinnchlorür traten deutlich ein. Auch die in der Broschüre angegebene, oben bereits erwähnte Identitätsreaktion kann ich bestätigen:

Die von mir gefundenen Konstanten waren folgende:

Spezifisches Gewicht bei 15° C	0.9235
Verseifungszahl	191.3
Säurezahl (mg KOH für 1 g Fett)	2.4
oder auf Ölsäure berechnet	1.21 Proz.
Jodzahl	108.3
Reichert-Meißlsche Zahl	0.2

Konstanten und Reaktionen des Fucols stimmen mithin, abgesehen von der erwähnten speziellen Identitätsreaktion des Fucols, mit denjenigen des Sesamöles überein.

Im Gegensatz zu Aufrecht gelang es mir, Jod nachzuweisen; dasselbe ist jedoch nur in so minimaler Menge zugegen, daß es sehr wohl dem Nachweis entgehen kann. Schätzungsweise beträgt der Jodgehalt des Fucols zwischen 0.00005 und 0.0001 Proz., er liegt somit an der Grenze der Nachweisbarkeit.[1]) Für Lebertran wird in der Literatur ein Jodgehalt von 0.0002 bis 0.031 Proz. angegeben.[2])

---

[1]) Über die von mir angewendete Methode des Jodnachweises werde ich demnächst an anderer Stelle berichten.

[2]) Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, III. Aufl., S. 667.

Die uns von den Fucolwerken übersandten Algen bestanden aus gut erhaltenen Stücken von Fucus vesiculosus; das gleichfalls übersandte Röstprodukt bildet ein grobes Pulver, welches in Geruch und Geschmack an gebrannten Kaffee erinnert.

Aus diesem Röstprodukt wurde nach Angabe der erwähnten Broschüre ein Ätherextrakt von folgenden Konstanten erhalten:

Säurezahl	52.7
Verseifungszahl	210.9
Jodzahl	104.8

Ich stellte mir dieses Ätherextrakt gleichfalls her durch mehrtägiges Extrahieren von 50 g des gerösteten Pulvers mit Äther im Soxhletschen Apparat. Nach dem Verjagen des Äthers und dem Trocknen des Rückstandes wurden 1.62 g, entsprechend 3.24 Proz. eines dickflüssigen, tief dunkelgrünen Öles erhalten, welches folgende Konstanten zeigte:

Säurezahl	32.9
Esterzahl	171.2
Verseifungszahl	204.1

Der Jodgehalt dieses Ätherextraktes betrug 0.0031 Proz.

Aus den nicht gerösteten Algen wurden nach dem Trocknen und Mahlen in gleicher Weise 2.15 Proz. Ätherextrakt erhalten, mit einem Jodgehalt von 0.010 Proz.

Vergleichsweise wurden auch die mit Äther extrahierten, gerösteten Algen auf ihren Jodgehalt geprüft. Dieser betrug 0.010 Proz. Es geht hieraus hervor, daß durch Äther und ebenso durch fettes Öl nur ein ganz geringer Prozentsatz des in den Algen enthaltenen Jods extrahiert wird.

Weiterhin stellte ich mir nach Angabe der Patentschrift bzw. der Broschüre aus den gerösteten Algen unter Verwendung vom Sesamöl eine Probe Fucol selbst her. Diese zeigte die äußeren Eigenschaften des Fucols und enthielt gleichfalls minimale, aber noch nachweisbare Spuren von Jod.

Die Säurezahl dieses selbst hergestellten Fucols betrug 4.41 (mg KOH für 1 g Öl), diejenige des verwendeten Sesamöls 4.40. Hieraus erhellt, daß das Fucol keine höhere Säurezahl besitzt, als das zu seiner Herstellung bereitete Sesamöl.

Die erhöhte Emulgierbarkeit des Fucols wurde nach Angabe der erwähnten Broschüre [1]) folgendermaßen festgestellt:

„Um zu konstatieren, wie sich Fucol in dieser Beziehung verhält, wurde dieses, Sesamöl und Lebertran mit Wasser unter gleichen Bedingungen durchgeschüttelt; beim Stehen schied sich Fucol am langsamsten wieder aus und übertraf in seiner Emulsionsfähigkeit selbst den Lebertran.“

Ich habe diese Angabe nachgeprüft, indem ich Sesamöl, Original-Fucol, selbst hergestelltes Fucol und Lebertran mit je dem 4fachen Volumen Wasser im graduierten Zylinder 2 Minuten lang kräftig schüttelte und dann absetzen ließ. Hierbei habe ich irgendwie beträchtliche Unterschiede nicht bemerken können. Dagegen ließ sich eine, allerdings nur sehr geringe Erhöhung der Emulsionsfähigkeit des Fucols gegenüber dem Sesamöl durch Emulgieren mit Wasser in der Reibschale fest-

[1]) Siehe S. 5 und S. 15 der Broschüre.

stellen. Abgewogene Ölmengen wurden unter allmählichem Zusatz von Wasser lege artis zur Emulsion angerieben. Hierbei nahm Lebertran bis zum 4fachen seines Gewichts Wasser, die beiden Fucolproben bis zum 2fachen ihres Gewichts Wasser und Sesamöl bis zum $1^1/_2$fachen seines Gewichts Wasser auf. Alle diese Emulsionen sind natürlich nur wenige Sekunden haltbar. Will man diesen Versuch als Gradmesser für die Emulsionsfähigkeit ansehen, so ist diese:

beim Lebertran	=	100
„ Fucol	=	50
„ Sesamöl	=	37.5

Die Emulsionsfähigkeit des Lebertrans wird mithin bei weitem nicht erreicht.

Das Fucol unterscheidet sich somit in seiner chemischen Zusammensetzung und in seinem physikalischen Verhalten kaum vom Sesamöl. Dies ist ja auch nicht weiter auffällig, wenn man bedenkt, daß 100 g der gerösteten Algen, entsprechend 900 g Fucol, nur 3.24 g Ätherextrakt liefern. Da anzunehmen ist, daß den Algen auch durch Öl nicht wesentlich mehr Extraktivstoffe entzogen werden, enthält das Fucol nur ca. 0.36 Proz. Algenbestandteile. Es ist nicht recht wahrscheinlich, daß diese geringe Menge Algenextrakt das Sesamöl derartig zu verändern vermag, daß es in seiner Wirkung dem Lebertran gleichwertig oder gar überlegen wird.

Über die Ursache der therapeutischen Wirksamkeit des Lebertrans ist bekanntlich das letzte Wort noch nicht gesprochen. Früher glaubte man dieselbe dem geringen Jodgehalt des Lebertrans zuschreiben zu sollen, ist jedoch längst von dieser Ansicht abgekommen. Ob die geringen Mengen Alkaloide, die man im Lebertran gefunden hat, die Träger seiner Wirkung sind, erscheint gleichfalls noch zweifelhaft, um so mehr, als der Lebertran, je sorgfältiger er gewonnen, also je weniger gefärbt er ist, auch um so weniger von diesen Substanzen enthält. Nach Tappeiner[1]) dürfte es keinem Zweifel unterliegen, „daß wir im Lebertran kein eigentliches Arzneimittel, sondern vielmehr ein konzentriertes und leicht ertragbares Nahrungsmittel vor uns haben“. Die leichte Ertragbarkeit wird meist durch die leichte Emulgierbarkeit des Lebertrans erklärt, welche gewöhnlich seinem Gehalt an freien Fettsäuren zugeschrieben wird. Dieser ist jedoch so schwankend, daß er schwerlich allein zur Erklärung der Wirksamkeit in Frage kommen kann.[2]) Ich glaube, daß Lewkowitsch[3]) die plausibelste Erklärung für die Wirkung des Lebertrans gibt, indem er sagt: „The medicinal effect of cod liver oil, however, must rather be looked for in the facility with which it is hydrolysed or digested, and it cannot be doupted that this property is caused by the peculiar constitution of its unsaturated fatty acids.“ Von diesem Standpunkt aus kann ein Präparat wie das Fucol als ein vollwertiger Lebertran-

[1]) H. v. Tappeiner, Lehrbuch der Arzneimittellehre. 4. Aufl. 1901, S. 312.

[2]) Es sei hierbei daran erinnert, daß man den Lebertran durch eine Mischung von Olivenöl mit freier Ölsäure, das sog. Lipanin, zu ersetzen versucht hat.

[3]) l. c. S. 667.

ersatz nicht betrachtet werden, denn die ungesättigten Fettsäuren des Lebertrans sind ganz anderer Art, als diejenigen des Sesamöles.

Nicht unerwähnt bleibe übrigens, daß Sesamöl an sich schon früher als Lebertranersatz empfohlen worden ist.[1])

29. Dalloff Thé contre l'Obésité.[2])

Von H. Thoms.

Von der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins erhielt unser Institut ½ Originalschachtel Dalloff-Tee zur Untersuchung.

Eine der Schachtel beiliegende gedruckte Anweisung über den Gebrauch des Tees enthält die folgenden Angaben:

„Dalloff-Tee. Gegen Fettleibigkeit von Dr. Dalloff aus Paris. Erfolg garantiert. Unschädlichkeit garantiert."

„Wenn Sie gewisse kleine Unpäßlichkeiten haben, so z. B. Kopfschmerzen, Leibschmerzen, Nierenschmerzen, Magenschmerzen, Erstickungsanfälle, Ohrensausen, schlechte Verdauung, Herzklopfen, häufige Traurigkeiten, Melancholie, gelbe Gesichtsfarbe, matte Augen, Rückenstiche etc., so müssen Sie den Dalloff-Tee anwenden. Denn oben angeführte Symptome kommen daher, daß z. B. Ihr Herz oder Ihre Lungen, Ihre Leber oder Eingeweide, diese alle Organe des menschlichen Körpers sind von Fett umwachsen, welches zu viel Platz fortnimmt und die Organe einpreßt, wodurch dieselben nicht normal funktionieren können und dadurch leidend werden; ohne daß der Mensch dick aussieht, z. B. kann man eine fette Leber haben, ohne daß man es dem Menschen ansieht." (Stil! Ref.)

„Durch regelmäßigen Gebrauch des Dalloff-Tees verschwinden diese störenden Fettablagerungen radikal und der Mensch wird gesund und erreicht ein hohes Alter. Die Herren verlieren binnen kurzer Zeit ihren dicken Leib und die Damen bekommen eine elegante dünne Taille. Personen, die stark waren und ihre Gesichtszüge scharf markiert, werden jugendlich."

„Der Erfolg des Dalloff-Tees sowie die Unschädlichkeit ist garantiert und empfohlen und rekommandiert von den ersten medizinischen Autoritäten. Preis per Schachtel 7.50 M., ½ Schachtel 4.50 M."

Alleiniges Generaldepot und alleiniger Generalvertreter für Deutschland und Österreich-Ungarn ist Maximilian Naumann, München, Herzog Wilhelmstraße 29.

Auf der Schachtel befindet sich das Bild einer sehr korpulenten Dame und auf der Rückseite der Schachtel ist der Erfolg „après 6 mois de traitement" gekennzeichnet durch das Bild der gleichen Dame in schlanker und verjüngter Form. Eine Reihe weiterer Abbildungen von Personen beiderlei Geschlechts vor und nach der Behandlung mit Dalloff-Tee liegen der Schachtel bei.

Unter Hinzuziehung von Herrn Professor Dr. E. Gilg wurde im hiesigen Institut das Teegemisch analysiert.

Der Inhalt der Schachtel wog ca. 80.0 g und bestand in der Hauptmasse aus

1. Flores Anthyll. vulnerar.,
2. Fol. Sennae (tot.),
3. Fol. Uvae ursi (tot.),
4. Fol. Lavandul.

[1]) Tappeiner, l. c. S. 312.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 18.

Spärlich beigemischt waren der Hauptmenge des Tees Follic. Sennae, Fruchtstände einer Juncusart, Plantago-Blütenstände und eine Frucht von Schinus molle.

30. Antipositin.[1]

Von F. Zernik.

Antipositin wird von der Firma Dr. med. Wagner & Marlier[2]) als „bestes und natürlichstes Mittel gegen Korpulenz, absolut unschädlich" in den Handel gebracht.

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer flachen, runden Blechdose. Es stellte ein gelbliches Pulver dar; die Menge betrug 55 g.

In Wasser war Antipositin unter Aufbrausen löslich; die Lösung besaß saure Reaktion.

Die Untersuchung ergab die Anwesenheit von Natrium neben etwas Kalium, ferner wurden gefunden Kohlensäure, Chlor, Spuren Phosphorsäure, weiter Weinsäure und Zitronensäure. Die gleichzeitige Anwesenheit von Äpfelsäure ist nicht ausgeschlossen, indes waren die erhaltenen Reaktionen nicht eindeutig genug, um ein bestimmtes Urteil zu gestatten.

Durch Äther ließ sich dem Antipositin eine gelbe, fettähnliche Substanz entziehen, deren Menge indes zu klein war, um eine nähere Untersuchung zu ermöglichen. Das ausgeätherte Präparat war rein weiß.

Abgesehen von dieser letztgenannten, nicht näher definierbaren Substanz dürfte somit Antipositin im wesentlichen ein Gemisch darstellen aus Weinsäure, Zitronensäure, Natriumchlorid, Natriumbikarbonat oder getrocknetem Natriumkarbonat, einer geringen Menge eines Kaliumsalzes einer der genannten Säuren und möglicherweise auch Natriummalat.

Die Zusammensetzung des Antipositins ist also ähnlich der des von der Firma F. J. Wallbrecht & Co. (Inh. E. Marlier) vertriebenen Slankals.

Die von mir in Nr. 15 der Apotheker-Zeitung 1905 veröffentlichten Ergebnisse der Untersuchung dieses Präparates sind inzwischen von der darstellenden Firma als unvollständig bemängelt worden; insbesondere soll Slankal nach Angabe der erwähnten Firma auch Natriummalat enthalten.

Ich habe bei der ersten Untersuchung des Slankals auch auf Äpfelsäure geprüft, indes erschienen mir die erhaltenen Reaktionen bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Weinsäure und Zitronensäure nicht eindeutig genug, um eine Angabe von Äpfelsäure als Bestandteil des Slankals zu rechtfertigen. Auch bei einer auf jene Mitteilung hin erneut vorgenommenen Untersuchung des Slankals erhielt ich keine absolut eindeutigen Reaktionen auf Äpfelsäure. Bei Gegenwart von Äpfelsäure im Slankal würden natürlich die von mir angegebenen Zahlen über die quantitative Zusammensetzung dieses Präparates sich verschieben.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 20.

[2]) Laut Handelsregister-Eintragung ist inzwischen Dr. med. Wagner aus der Gesellschaft ausgetreten. (Allg. Chem.-Ztg. 1905, 8.)

31. Vials tonischer Wein.[1)]

Von F. Zernik.

Über die Zusammensetzung dieses vielgebrauchten Präparates sind in der Literatur die verschiedensten Angaben zu finden.

1. Laut Etikette und Prospekt enthält Vials tonischer Wein „die wirksamen Bestandteile der Königschinarinde, vereint mit leicht resorbierbarem Fleischsaft und Kalk-Laktophosphaten".

2. Nach Arends, Neue Arzneimittel und Spezialitäten, wird der Wein dargestellt, indem man mageres, gehacktes Ochsenfleisch dreimal mit verdünntem Alkohol extrahiert, die gesammelten Flüssigkeiten im Vakuum eindampft, mit Malagawein versetzt und mit dieser Mischung Königschinarinde mazeriert. In der Preßflüssigkeit wird noch Calcium lactophosphoricum gelöst, das Ganze absetzen gelassen und schließlich filtriert. Jeder Eßlöffel des Weines enthält die wirksamen Bestandteile von 30 g Fleisch, 2 g Chinarinde und 0.3 g Calciumlaktophosphat.

3. Nach dem Formulaire des médecins und pharmaciens de Reims besteht Vin de Vial aus Extr. fluid. Kolae, Extr. fluid. Cocae ana 10 g, Tinct. Nuc. vomic. 5 g, Natr. phosphoric. 20 g, Acid. citric. q. s., Sir. Cort. Aurant. 200.0, Vin. Malacens. ad 1 l (Arends.)

4. Ein dem Original nahekommendes Präparat soll nach Hagers Handbuch der pharm. Praxis, Bd. I, S. 565, nach folgender Vorschrift erhalten werden:

Calcium lactophosphor.	10 g
Ferr. citric. ammoniat.	3 „
Extr. Carnis	3 „
Extr. Chinae	10 „
Vin. Xerense	
Vin. Malacense	ana 250 g

Ähnlich lautet auch eine von Hell gegebene Vorschrift (Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie, II. Aufl., Bd. III, 291).

5. Eine andere Vorschrift nach Arends (a. a. O.) lautet:

Calcium lactophosphor.	20 g
Aq. destill. fervid.	q. s. ad. solut.
Extr. Carnis Liebig	
Extr. fluid. Chinae Vrij	ana 25 g
Vin. Xerense	
Vin. Malacense	ana 500 „
Glycerin	50 „

6. Liebreich, der in einem Artikel der Therap. Monatsh. 1905, 1, Vials Wein als zweckmäßig zusammengesetzt empfiehlt, führt dort folgende Analyse an:

Spez. Gew. bei 15°	1.071
Alkohol	14.1 Volum-Proz.
Säuregrad	0.8625 g Weinsäure in 100 ccm
Alkaloide	33.36 mg in 100 ccm (Thalleiochinreaktion)

[1)] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 21.

Stickstoff	290.64 mg	in 100 ccm
P_2O_5	299.99 „	„ 100 „
CaO	129.9 „	„ 100 „
Extraktivstoffe	25.4 „	„ 100 „
Zucker	15.54 „	„ 100 „
	(lediglich reduzierender Zucker)	
Asche	0.906 g	in 100 ccm
Fleischmilchsäure	53.2 mg	„ 100 „
Fleischsäure (Siegfried)	40.33 „	„ 100 „

Das zur diesseitigen Untersuchung vorliegende Präparat befand sich in einer Originalflasche. Der Inhalt betrug 480 ccm = 510 g. Er bestand in einer dunkelbraunen Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch des Malagaweines. Ein geringer brauner Bodensatz war vorhanden. Sp. Gew. bei 15° 1.063.

An Alkaloiden enthielt der Wein nur die der Chinarinde; hieraus allein schon ergab sich die Unrichtigkeit der französischen Vorschrift Nr. 3.

Die Menge der Chinaalkaloide betrug in 100 ccm (im Mittel) 18.5 mg.

Ferner wurden gefunden:

Extraktivstoffe	23.45 g	in 100 ccm
Stickstoff	202.08 mg	„ 100 „

Eisen in wägbaren Mengen wurde nicht gefunden.

Im übrigen deckten sich die Ergebnisse der diesseitigen Untersuchung im wesentlichen mit denen der von Liebreich mitgeteilten, oben wiedergegebenen Analyse. Im Vergleich zu dieser enthält das Untersuchungsobjekt also weniger Chinaalkaloide und weniger Stickstoff.

Es läßt sich natürlich aus den angeführten Zahlen eine genaue Angabe der quantitativen Zusammensetzung des Weines nicht geben, zumal über die Konstitution des Calciumlaktophosphates näheres bisher nicht feststeht.

Die Menge der gefundenen Chinaalkaloide würde etwa 3 g Chinarinde auf die Flasche entsprechen.

Jedenfalls entspricht weder nach der von Liebreich angeführten noch nach der diesseits vorgenommenen Analyse eine der unter 2—5 wiedergegebenen Vorschriften der tatsächlichen Zusammensetzung des Vialschen Weines.

32. Antiépileptique Uten.[1]

Von **F. Zernik.**

Das Präparat wird dargestellt und zum Preise von 5 Francs pro Flasche vertrieben von J. Uten, Pharmacien, Liège.

Über seine Zusammensetzung sind bereits früher verschiedene Analysen veröffentlicht worden.

Nach van Itallie ist es eine grüngefärbte, mit Bittermandelöl versetzte Bromkaliumlösung. (Hahn-Holfert, Spezialitäten und Geheimmittel, 5. A.)

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 23.

Einer Bekanntmachung des Darmstädter Polizeiamts zufolge stellt es lediglich eine grüngefärbte, mit Eukalyptusöl parfümierte 10prozentige Bromkaliumlösung dar. (Arends, Neue Arzneimittel und Spezialitäten.)

In der Pharm. Ztg. 1903, 52, gibt Jablonski folgende, im Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Breslau ausgeführte Analyse des Antiépileptique Uten an:

Spez. Gew. bei 15°	1.104
Abdampfrückstand	13.60 Proz. (?)
Alkohol	1.073 „
Bromkalium	15.20 „

Ferner ließen sich nachweisen geringe Mengen eines bitteren Mittels und als Farbstoff Malachitgrünsulfosäure. Jablonski folgert daraus nachstehende Zusammensetzung des Präparates: Kaliumbromid 56 g, destilliertes Wasser 338 g, eine bittere Tinktur, möglicherweise Enziantinktur, 6 g, Malachitgrünsulfosäure q. s. zur Färbung.

Aufrecht (Pharm. Ztg. 1903, 58) dagegen fand nur 0.47 Proz. Alkohol (das Destillat enthielt 0.035 Proz. Cl), ferner 13.47 Proz. Trockenrückstand, bestehend aus Kaliumbromid neben Spuren Eisenoxyd und Calciumphosphat und geringen Mengen Pflanzenextrakten. Als Farbstoff bezeichnet er auf Grund des spektroskopischen Befundes Chlorophyll. Er gibt als Zusammensetzung des Präparates an:

Kal. bromat.	10.0 g
Spir. Äth. chlor.	0.1 „
Tinct. Fol. Trifol. fibr. (?)	1.0 „
Chlorophyll	0.1 „
Aqua	ad 100.0 „

Die diesseits vorgenommene Untersuchung ergab folgendes:

Antiépileptique Uten stellt eine lebhaft grüne Flüssigkeit dar, die einen bräunlichen Bodensatz aufweist. (Das Etikett enthielt den Vermerk: „Agitez la bouteille“.) Der Inhalt betrug 430 ccm = 475.5 g.

Die Reaktion war neutral, der Geschmack salzig, der Geruch erinnerte an Geraniumöl, ließ sich indes nicht scharf charakterisieren.

Der Trockenrückstand betrug 16.69 Proz. und bestand hauptsächlich aus chloridhaltigem Bromkalium.

Die Alkoholmenge im Destillat betrug 0.87 Vol.-Proz.; im Destillat konnten geringe Mengen Chlor nachgewiesen werden.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ging außerdem eine geringe Menge eines Öles von dem oben erwähnten Geruche über.

Weiter ließen sich nachweisen geringe Mengen eines nicht näher charakterisierbaren, indifferenten bitteren Stoffes.

Die quantitative Bestimmung des Bromkaliums ergab folgende Werte:

Kaliumbestimmung als Sulfat:

1.2300 g Flüssigkeit ergaben 0.1472 SO_4K_2, entsprechend 16.34 Proz. K Br.

Halogenbestimmung:

0.4762 g Flüssigkeit ergaben 0.1206 als Ag Br berechnetes Halogensilber, entsprechend 16.05 Proz. K Br.

Mit Bestimmtheit konnte die Abwesenheit von Chlorophyll als Färbemittel festgestellt werden, dagegen erscheint nach den angestellten

Reaktionen die Anwesenheit von Malachitgrünsulfosäure sehr wahrscheinlich.

Demnach stellte das untersuchte Antiépileptique Uten eine wahrscheinlich mit Malachitgrünsulfosäure grün gefärbte und mit etwa 1 Proz. einer indifferenten bitteren Tinktur versetzte 16prozentige Bromkaliumlösung dar, parfümiert mit einem nicht näher definierbaren ätherischen Öl (möglicherweise Geraniumöl).

Wie der Vergleich mit den früheren, oben wiedergegebenen Analysen zeigt, scheint die Zusammensetzung des Mittels zu wechseln.

33. Kaiser-Borax.[1])

Von **F. Zernik.**

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einem flachen viereckigen Pappkarton; das rote Etikett trug die Aufschrift: „Kaiser-Borax, geruchlos und chemisch rein; für medizinische Zwecke, für Toilette und Haushalt.“ Fabrikant ist H. Mack, Fabrik chem. Präparate, Ulm.

In der Schachtel befanden sich neben einer Gebrauchsanweisung und einem Papplöffelchen 32 g eines weißen krystallinischen Pulvers, das sich als Borax erwies.

Die Untersuchung auf Reinheit beschränkte sich auf die vom D. A.-B. IV für Borax vorgeschriebenen Proben.

Abgesehen von einer geringen Opaleszenz mit Silbernitrat und Baryumchlorid, wie sie das D. A.-B. IV ausdrücklich gestattet, erwies sich das Präparat als frei von Verunreinigungen.

Kaiser-Borax unterscheidet sich demnach in nichts von dem in jeder Apotheke vorrätigen und erhältlichen offizinellen Borax.

34. Dr. med. Frankes Gallensteinmittel.[2])

Von **F. Zernik.**

Das Untersuchungsobjekt, welches von Dr. med. Franke-Offenbach a. M. vertrieben wird, bestand in vier Flaschen, die eine Gebrauchsanweisung (ohne Firmenangabe etc.) tragen. Sämtliche Etiketts sind in Schwarzdruck auf rosa Papier hergestellt.

Den Flaschen beigefügt war eine gedruckte Gebrauchsanweisung und ein Prospekt mit Danksagungen von Patienten, die durch die Frankesche Gallensteinkur geheilt worden waren.

Die erste Flasche stellte ein braunes, rundes, sogenanntes „homöopathisches“ Glas von etwa 5 g Inhalt dar. Die Signatur lautete: „Extrakt Nr. I. Zur Vorkur. Durch 2—3 Tage viermal täglich fünf Tropfen in einem Teelöffel kaltem, abgekochtem Wasser kurz vor dem Essen zu nehmen.“

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 39.

[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 44.

Der Inhalt bestand in 6.2 ccm einer gelblichen, spirituösen Flüssigkeit von schwachem Geruch und ohne sonderlichen Geschmack.

Beim Eindunsten hinterblieb ein sehr geringer gelblicher Rückstand, der sich nicht näher charakterisieren ließ. Die Flüssigkeit stellt vermutlich eine niedrigere homöopathische Verdünnung einer vegetabilischen Tinktur dar.

Flasche 2, eine braune, flache, achteckige 150 g-Flasche, trug die Signatur: „Zur Gallensteinkur abends 7 Uhr langsam innerhalb 10 Minuten trinken. Erlaubt danach ist etwas schwarzer Kaffee. Vor Gebrauch zu schütteln."

Der Inhalt bestand in einer dunkelbraunen, trüben Flüssigkeit von eigenartigem, an Sennesblätteraufguß erinnerndem Geruche und angenehm säuerlichem Geschmacke. Der positive Ausfall der Bornträgerschen sogenannten „Aloïnreaktion" zeigte die Anwesenheit von Emodin an; aus der purpurrot gefärbten ammoniakalischen Lösung ließ sich dieses durch Salzsäure in Gestalt gelber Flocken abscheiden; gefunden wurden ferner reichliche Mengen Zucker neben wenig Alkohol. Eisenchlorid färbte die verdünnte Flüssigkeit braun."

Alkaloide oder Metallgifte waren in ihr nicht nachweisbar.

Im wesentlichen dürfte es sich hier also handeln um einen versüßten wässerigen Auszug einer emodinhaltigen Droge, vermutlich von Senna und Frangula oder von Frangula allein.

Flasche 3 war, was Aufmachung und Inhalt betrifft, wie Flasche 2 beschaffen, nur trug das Etikett die Aufschrift: „. . Morgens 7 Uhr langsam innerhalb 10 Minuten zu trinken usw."

Flasche 4, ebenfalls eine braune, flache, achteckige 150 g-Flasche, enthielt ein schwach rötlich gefärbtes Öl. Das spezifische Gewicht bei 15° betrug 0.9178, die Jodzahl 78.1, die Verseifungszahl 188. Es handelt sich also um ein indifferentes, rot gefärbtes Öl, nach den Konstanten zu urteilen, anscheinend um Olivenöl.

35. Alvatunder. [1]

Von F. Zernik.

Alvatunder ist ein für die zahnärztliche Praxis bestimmtes Lokalanästhetikum; es wird von The Hisey dental Mfg. Co.-St. Louis U. S. A. hergestellt und seitens des Warenhauses für zahnärztlichen und zahntechnischen Bedarf, Kommandit-Gesellschaft Emil Simonis-Berlin N. 24, vertrieben.

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer mit rotem Papier umhüllten runden, braunen Flasche. Das Hauptetikett trug in englischer Sprache den Namen des Mittels, eine kurze Charakteristik seiner Anwendung und seiner Vorzüge und die Firma der Darsteller. Auf der Rückseite der Flasche befand sich noch ein zweites kleineres Etikett mit der Angabe der Bestandteile:

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 44.

„Each fluid ounce contains:
Cocain. hydrochlor. . . . . 5 grns.
Acid. carbolic. liq. . . . . 1 gtt.
Tct. Jodine decol. . . . . 1 „
Solvents . . . . q. s.“

Der Inhalt der Flasche bestand in 65 ccm einer farblosen, klaren, nach Karbolsäure riechenden Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion.

In ihr ließ sich außer den oben genannten Bestandteilen noch Glyzerin nachweisen.

Durch dreimaliges Ausschütteln von 5 ccm der alkalisch gemachten Lösung mit Äther wurden erhalten 0.0416 g Kokaïnbase (Schmp. 98°), entsprechend 0.0467 g Kokaïnhydrochlorid.

Zur Bestimmung des Karbolsäuregehaltes wurden 10 ccm Alvatunder der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen und im Destillat das Phenol mittels Bromwasser gefällt und als Tribromphenol gewogen; dabei wurden erhalten 0.0362 g Tribromphenol, entsprechend 0.0103 g Phenol.

Weiter ließen sich aus 5 ccm Alvatunder 0·4659 g wasserfreies Rohglyzerin isolieren.

Jod wurde in Spuren nachgewiesen, und zwar in gebundener Form.

Demnach ist die Zusammensetzung von Alvatunder in runden Zahlen die folgende:

Cocain. hydrochlor. . . . . 1.0 g
Acid. carbol. liq.
Tinct. Jodi decolor. . . . . . $\overline{aa}$ gtt. III.
Glycerin. . . . . 10.0 g
Aq. dest. q. s. . . . . ad 100.0 g

Nach den Vorschriften, betreffend die Abgabe stark wirkender Arzneimittel in den Apotheken etc. vom 13. Mai 1896, darf Alvatunder somit nur auf schriftliche, mit Namen und Datum versehene Anweisung eines Arztes oder Zahnarztes an das Publikum abgegeben werden.

---

36. Melioform.[1])

Von **F. Zernik.**

Melioform ist ein Desinfektionsmittel, das von der Firma Lüthi und Buhtz-Berlin SW. in den Handel gebracht wird.

Eine Abhandlung von Dr. J. Jacobson in der Medizin. Klinik 1905, Nr. 15, besagt über seine Eigenschaften und seine Verwendung folgendes:

„. . . Neben 25prozentigem Formalin enthält Melioform noch 15 Proz. essigsaure Tonerde und einige andere indifferente, die Haltbarkeit der Lösung garantierende Stoffe. Die klare, durch Zusatz eines Farbstoffes gefärbte Flüssigkeit, welche durchaus nicht unangenehm riecht, wird in Flaschen von je 100 g abgegeben. Zur Herstellung einer Desinfektionsflüssigkeit werden in der beigegebenen Blechhaube 4 g abgemessen und mit 1 l Wasser gemischt; eine Originalflasche reicht demnach

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1905, Nr. 45.

zur Bereitung von 25 l Desinfektionsflüssigkeit aus. Diese wässerige Lösung ist klar, leicht gefärbt und riecht nicht nach Formaldehyd. Auf Wunden übt sie keinerlei Reizwirkung aus und greift die Instrumente nicht an."

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer mit Leder tektierten, braunen, flachen, achteckigen 100 g-Flasche. Die Etiketten trugen den Namen des Präparates und eine Gebrauchsanweisung.

Der Inhalt der Flasche bestand in 123 g einer schön roten, durch ausgeschiedene Öltröpfchen etwas trüben Flüssigkeit, die den Geruch nach Bergamottöl und zugleich nach Formaldehyd besaß. Spez. Gew. 1.0857 bei 17°. Die Reaktion der Flüssigkeit war sauer.

Die qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit folgender Stoffe: Formaldehyd, Aluminiumacetat, Glyzerin, Borax, Bergamottöl und eines roten Farbstoffs. In Spuren wurden außerdem gefunden Ca, SO_3, P_2O_5, jedenfalls dem Liq. Alum. acet. entstammend.

Der Formaldehyd wurde nach der von Clowes (Ber. 32, 2841) angegebenen Methode bestimmt.

Zu dem Behufe wurde 1 ccm Melioform mit 2 ccm Wasser verdünnt und von der Mischung 1 ccm (= 0.333 ccm Melioform, entsprechend 0.362 g) mit einer Lösung von 0.3 g Phloroglucin in 30 ccm $12\frac{1}{2}$prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade 2 Stunden lang auf 70—80° erwärmt. Nach 24 Stunden wurde der entstandene rostbraune Niederschlag abgesaugt, mit 60 ccm Wasser nachgewaschen, im Wassertrockenschrank getrocknet und gewogen. Es ergaben sich so 0.1680 g $C_6H_3OH . O_3CH_2$, entsprechend 0.03363 g HCHO = 9.29 Proz. Formaldehyd.

Zur Bestimmung des Aluminiums wurde dieses aus 10 ccm Melioform (= 10.86 g) mittels Ammoniak als $Al(OH)_3$ ausgefällt und der Niederschlag geglüht. Die Menge des erhaltenen Al_2O_3 betrug 0.0484 g.

10 g des offizinellen Liquor Alum. acetic. sollen im Mittel 0.245 g Al_2O_3 liefern.

Aus der gefundenen Menge Al_2O_3 berechnet sich somit, daß Melioform ca. 17—18 Proz. Liqu. Alum. acet. enthält.

Die Borsäure wurde nach der von B. Fischer in der Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1900, S. 19 angegebenen Methode bestimmt.

Zu dem Zwecke wurden 10 ccm Melioform in einer Platinschale mit 2 g Kalium-Natriumkarbonat versetzt und die Flüssigkeit zur Trockne eingedunstet. Der Schaleninhalt wurde sodann bis zum Fließen der Salzmasse geglüht, die nach dem Erkalten hinterbleibende weiße Schmelze in Wasser gelöst und das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt. Je 25 ccm der so erhaltenen Lösung wurden nun unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei die Kohlensäure durch Erhitzen völlig vertrieben wurde und alsdann die in freiem Zustande vorhandene Borsäure nach Zusatz von Glyzerin und einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $^n/_{10}$ Kalilauge titriert. Nach Abzug der vom Glyzerin verbrauchten Menge Lauge erforderten 25 ccm der Lösung (= 2.5 ccm = 2.71 g Melioform) 7.5 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge, entsprechend 0.04652 g BO_3H_3 bzw. 0.07169 g $B_4O_7Na_2 + 10 H_2O$. Daraus berechnet sich ein Gehalt des Melioform an Borax von 2.64 Proz.

— —

Das Glyzerin wurde bestimmt nach der vom Bundesrat für die chemische Untersuchung des Weines festgesetzten Methode. Es wurden erhalten aus 5 ccm Melioform (= 5.43 g) 1.5652 g Rohglyzerin, entsprechend 28.82 Proz.

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung dürfte Melioform somit etwa darstellen eine rotgefärbte und mit Bergamottöl parfümierte Mischung aus

Formaldehydlösung (40 Proz.)	25 g
Liqu. Alumin. acet.	15 „
Borax	2.5 g
Glyzerin	30 g
Aqua	ad 100 „

37. Leukrol.[1])

Von F. Zernik.

Leukrol wird als internes Spezifikum empfohlen bei Fluor albus non gonorrhoicus.

Es enthält nach den Angaben der darstellenden Chemischen Fabrik Erfurt G. m. b. H.-Erfurt-Ilversgehofen als wirksamen Bestandteil „Extr. Jubahar“, das Extrakt einer botanisch noch unbekannten ostasiatischen Pflanze aus der Familie der Ranunkulaceen, das bei den eingeborenen Frauen gegen anämische Zustände und deren Folgen, insbesondere den Fluor albus gebraucht wird.

Die in Soltsiens chemischem Laboratorium vorgenommene Analyse der Droge ergab:

„Unter dem Mikroskop machten sich zunächst die reichlich vertretenen Holzfasern mit einfach oval getüpfelten Gefäßen (Netzgefäßen) bemerkbar. Ferner fanden sich verschieden geformte Steinzellen mit stark verholzten und verdickten Wandungen, sowohl vereinzelt, als zu Gruppen vereinigt vor; hier und da waren auch mit Chlorophyll gefüllte Zellen wahrnehmbar. Ferner enthielt die Droge reichliche Mengen feinkörniger Stärke.“

Nach eingehender Erörterung der Reaktionen der Droge besagt die Analyse zum Schlusse: „...... nach dem Gesamtbefunde enthält die Droge keine giftigen oder solche Stoffe, deren Verkauf nicht freigegeben wäre.“ (Dr. Braun, Med.-chir. Zentralbl., 1904, 46.)

Das Untersuchungsobjekt bestand in 30 braunen, je 1 g schweren, runden Tabletten. Die Färbung war nicht gleichmäßig; auf dem Bruche zeigten sich neben helleren braunen Partien dunkelbraune Stückchen und weiße durchsichtige Krystalle. Der Geschmack war säuerlich und nicht unangenehm.

Nach einem auf der Schachtel befindlichen Vermerk bestehen die Tabletten aus:

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 45.

14	Teilen	Leukrol,
12	„	Sacchar.,
3	„	Cacao s. ol.,
1	„	Acid. citric.

Der Aschenrückstand der Tabletten betrug 8.46 Proz.; durch Extraktion mit 70prozentigem Alkohol wurden aus ihnen 80.04 Proz. Extrakt gewonnen, das seinerseits 4.42 Proz. (auf ursprüngliche Substanz berechnet) Asche hinterließ.

Kakao, Zucker und Zitronensäure waren durch die chemische Untersuchung ohne weiteres nachweisbar.

Dagegen war es nicht möglich, aus dem vorliegenden Material irgendwelche bestimmtere Anhaltspunkte über die Zusammensetzung bzw. die Herkunft des Leukrol selbst zu gewinnen, zumal die dahingehenden Untersuchungen durch die gleichzeitige Gegenwart der genannten anderen Stoffe stark beeinträchtigt wurden. Mit Sicherheit konnte lediglich die Abwesenheit stark wirkender Stoffe in den Tabletten festgestellt werden.

An kompetenter botanischer Stelle war eine ein „Extractum Jubahar" liefernde ostasiatische Ranunkulacee absolut unbekannt; ebensowenig konnten in der einschlägigen Literatur Angaben über eine derartige Pflanze gefunden werden.

---

38. Hämostypticum Brüninghausen.[1])

Von **F. Zernik.**

Hämostypticum Brüninghausen wird von der Engel-Apotheke von Fr. Junker in Köln-Ehrenfeld hergestellt. Es soll gegen Blutungen zur innerlichen Anwendung gelangen.

Über seine Eigenschaften und seine Darstellung besagt eine Publikation von Dr. C. Monheim in der Allg. Mediz. Zentralzeitung 1905, 15, nachstehendes:

„Das Hämostypticum Brüninghausen wird nach besonderer Methode, die darauf gerichtet ist, nur die wirksamen Bestandteile zu isolieren, hergestellt aus

2 Teilen	Secale cornutum
1 Teil	Hydrastis canadensis

unter Anwendung von Alkohol, Äther und Glyzerin. Die anregende Kraft des Äthers und Alkohols kann gerade dort zur Geltung kommen, wo es sich um ganz entkräftete Kranke handelt. Das Glyzerin wirkt lediglich als konservierendes Mittel."

„. . . . . Über die Art und Weise der Herstellung teilt der Fabrikant soviel mit, daß dieselbe bei vollständigem Luftabschluß unter Druck von 2—3 Atmosphären geschieht."

Weiter fand Monheim:

Reaktion	neutral
Spez. Gew.	0.950 (bei 15°)
Aschengehalt	0.914 Proz.
Alkaloidgehalt	2.61 „

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 48.

Die diesseitige Untersuchung des Hämostypticum Brüninghausen ergab folgendes:

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer viereckigen Holzhülse; deren Papierumhüllung trug den Namen des Präparates, Firma des Darstellers, Preis und den Vermerk: „Nur auf ärztliche Verordnung abzugeben."

In der Hülse war enthalten eine runde blaue Flasche. Das Etikett trug die Aufschrift:

Haemostypticum
Brüninghausen.
Wirksamstes Prinzip von Secale cornutum
und Hydrastis canadensis.
Dosis: 4mal täglich 30 Tropfen zu nehmen.
Nur auf ärztliche Anweisung abzugeben.
Preis M. 1.50.
Dargestellt im Laboratorium der
Engel-Apotheke von Fr. Junker, Köln-Ehrenfeld.

Der Inhalt der Flasche bestand in 25 ccm einer dunkelbraunen, klaren Flüssigkeit, die einen geringen Bodensatz aufwies. Sie roch deutlich nach Zimt und nach Äther. Der Geschmack war bitter und brennend.

Reaktion	schwach sauer
Spez. Gew.	0.952 bei 15°
Extrakt	20.83 Proz.
Asche	0.546 „

Bei Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes wurde in Anlehnung an die von Thoms auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zur Alkaloidbestimmung in narkotischen Extrakten empfohlene Methode vorgenommen in der Weise, daß in einer bestimmten Menge Hämostypticum nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Alkaloide mit Kaliumwismutjodidlösung gefällt wurden. Der entstandene Niederschlag wurde mittels Natronlauge zerlegt und aus ihm wurden mit Chloroform die Alkaloide ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Chloroforms gewogen. Es wurde so gefunden ein Gesamtalkaloidgehalt von **2.34** Proz.

Im einzelnen ließen sich nachweisen Berberin und Hydrastin.

Die Menge des letzteren wurde nach der vom D. A.-B. IV für die Wertbestimmung des Extr. Hydrastis fluidum vorgeschriebenen Methode bestimmt; dabei ergaben sich **0.562** Proz. Hydrastin.

Das D. A.-B. IV verlangt für sein Extr. Hydrastis fluidum 2 Proz. Hydrastin. Da Hämostypticum Brüninghausen nach Angabe des Darstellers aus 2 T. Secale cornutum und 1 T. Hydrastis canadensis bereitet ist, so ergibt sich aus dem gefundenen Hydrastingehalt indirekt, daß das Präparat in seinen Konzentrationsverhältnissen etwa einem Fluidextrakt entspricht.

Der Nachweis von Secale cornutum wurde durch die Sklererythrinprobe und weiterhin auch spektroskopisch geführt.

Alkohol und Äther ließen sich ohne weiteres feststellen.

Die im Präparate enthaltene Glyzerinmenge wurde zu rund **10** Proz. ermittelt.

Mit Eisenchloridlösung färbt sich das mit wenig Wasser verdünnte Hämostypticum kaum merklich dunkel; es scheint daraus hervorzugehen, daß bei der Darstellung des Präparates keine Zimtrinde, sondern Zimtöl als solches verwendet wurde.

Anderweitige starkwirkende Bestandteile außer den oben genannten ließen sich in dem Hämostypticum Brüninghausen nicht nachweisen.

---

39. Kuhnkes Mittel gegen Kälberruhr.[1])

Von **F. Zernik.**

Die betr. Pulver werden von R. Kuhnke-Rudolfsfelde bei Soldau, O.-Pr. vertrieben.

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einem bereits eröffneten Kuvert (adressiert an Herrn G. Laue-Gr.-Zünder; Nachnahme 3.50 M.). Darin waren enthalten eine gedruckte Gebrauchsanweisung (Überschrift: „Kälberruhr ausgeschlossen") und in Zeitungspapier verpackt fünfzehn kunstlos angefertigte Pulverkapseln.

Diese enthielten insgesamt 9.6 g eines hellgraubraunen Pulvers; das Gewicht des Inhaltes der einzelnen Kapseln schwankte von 1.1—0.4 g.

Das Pulver war ohne besonderen Geschmack und Geruch. Makroskopisch ließen sich darin zahlreiche Gewebsfasern erkennen, vereinzelt auch bis mohnkorngroße Sandkörner und Holzstückchen.

Unter dem Mikroskope waren die für ein stärkereiches Getreidemahlprodukt charakteristischen Bestandteile wahrnehmbar; wahrscheinlich handelt es sich hier um Roggenmehl. Daneben fanden sich zahlreiche bräunliche amorphe Klümpchen. Größere fremdartige Gewebsfasern sind jedenfalls als zufällige Verunreinigungen anzusehen.

Beim Veraschen des Pulvers blähte es sich auf und verbreitete den Geruch nach angebranntem Horn. Die gefundene Aschenmenge betrug 7.58 Proz.; davon entfällt ca. 1 Proz. auf gröbere Sandkörnchen.

Der heiß bereitete wässerige Auszug des Pulvers besaß schwach saure Reaktion; er färbte sich mit verdünnter Eisenchloridlösung schwarzblau, mit Alkalien dunkelbraun und mit Jodlösung intensiv violett. Fehlingsche Lösung wurde schwach reduziert.

1 g des Pulvers wurde zwecks weiterer Charakterisierung mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht, bis das Filtrat mit Eisenchlorid kaum noch reagierte. Nach dem Eindunsten der schwach gelb gefärbten alkoholischen Lösung hinterblieben 17 Proz. Rückstand, der die für Tannin charakteristischen Reaktionen gab.

Der heiß bereitete wässerige Auszug dieses Rückstandes von der Alkoholextraktion färbte sich mit Eisenchlorid nur noch ganz schwach. Er wurde nunmehr mit Natronlauge erhitzt; dabei färbte sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Auf Zusatz von Salzsäure hellte sie sich wieder auf unter gleichzeitiger Trübung und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (Schwärzung eines mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrierpapierstreifens!).

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 49.

Die saure Lösung wurde mit Essigäther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Essigäthers hinterbleibende Rückstand gab wieder Tanninreaktionen.

Demnach war durch die Natronlauge eine Spaltung in Tannin und einen eiweißartigen Körper erfolgt.

Eine zu Vergleichszwecken vorgenommene Untersuchung des Tannalbinum veterinarium Knoll ergab ganz analoge Resultate.

Der heiß bereitete wässerige Auszug dieses Präparates färbte sich mit Eisenchlorid tief blauschwarz. Durch Extraktion mit heißem absoluten Alkohol in der oben erwähnten Weise wurden 33 Proz. Tannin gewonnen. Der Rückstand von der Alkoholextraktion gab die analogen Reaktionen wie das untersuchte Pulver.

Alkaloide oder Metallgifte ließen sich in dem Untersuchungsobjekte nicht nachweisen.

Nach den Ergebnissen der Untersuchung scheint also das Kuhnkesche Kälberruhrmittel ein Gemisch darzustellen aus Tannalbinum veterinarium oder einem ähnlichen Tannin-Eiweißpräparat und Roggenmehl.

---

40. Oliophen.[1]

Von **F. Zernik.**

Oliophen wird dargestellt von den Vereinigten chemischen Fabriken Julius Norden & Co., G. m. b. H., Berlin O.

Nach Angabe der Darsteller besteht es „aus Salol und den wirksamen Bestandteilen des Leinsamens in öliger Lösung". Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer mit dem Siegel der Darsteller verschlossenen flachen, weißen, achteckigen 15 g-Flasche. Das Etikett trug außer der Firma des Fabrikanten und den oben wiedergegebenen Angaben über die Zusammensetzung des Mittels noch die Aufschrift:

Oliophen (Patentamtlich geschützt).
Dreimal täglich 20—30 Tropfen.

Der Inhalt der Flasche bestand in 16 ccm eines klaren, dunkelgelben Öles.

In ihm ließ sich neben Salol noch Pfefferminzöl nachweisen.

Das bei der Destillation des Präparates mit Wasserdämpfen gewonnene trübe Destillat wurde mit Natriumkarbonat gesättigt, wobei die mit übergegangenen Fettsäuren in Lösung gingen, und dann ausgeäthert. Der Salolgehalt wurde so annähernd zu etwa 15 Proz. bestimmt.

Das Öl selbst erwies sich als ein trocknendes Öl. Die gleichzeitige Anwesenheit von Salol und Pfefferminzöl war indes seiner genaueren Identifizierung (Jodzahl, Sauerstoffaufnahmevermögen etc.) hinderlich. Bei der Elaïdinprobe blieb das Öl völlig flüssig.

Unter Hinblick auf die Angaben der Darsteller über die Zusammensetzung des Oliophens handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Leinöl.

---

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 53.

Demnach dürfte Oliophen darstellen eine mit Pfefferminzöl aromatisierte, etwa 15prozentige Lösung von Salol in Leinöl.

---

41. Pastor Felkes Pflanzentonikum.[1])

Von **F. Zernik.**

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einem braunen Karton, der unter anderem an der einen Schmalseite folgenden Aufdruck trug: „In dieser Packung mit gleichgehaltenen Etiketten werden von deutschen Apothekern nach Vorschriften des Deutschen Apotheker-Vereins selbsthergestellte Medikamente vorrätig gehalten. Die betreffende Apotheke übernimmt jegliche Garantie für die vorzügliche Qualität des Präparates, wozu sie bei Spezialitäten irgendwelcher Fabrikanten nicht in der Lage ist. Außerdem stellen sich diese Medikamente, in der Apotheke selbstbereitet, billiger als vom Fabrikanten bezogen, indem Zwischenhandel und Reklameunkosten in Wegfall kommen.“ [2]) Das schmale, hellbraune Etikett selbst zeigte unter einem Löwen nur die Aufschrift: Pflanzentonikum und die Gebrauchsanweisung: „Erwachsene nehmen täglich einmal nach dem Essen einen Teelöffel voll, Kinder die Hälfte. — Vor dem Gebrauch umzuschütteln.“ Die Angabe der Firma des Darstellers fehlte.

In dem Karton befand sich eine flache, braune, achteckige 250 g-Flasche, die auf der Vorderseite das gleiche Etikett trug, wie die Umhüllung; auf der Rückseite war eine kleine Vignette angebracht mit dem Bilde des Pastor Felke und der faksimilierten Unterschrift: „Obgleich — dennoch, denn so steht es geschrieben. Felke, Pastor.“

Der Inhalt der Flasche bestand in 253 ccm einer trüben braunen Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch und nicht unangenehmem Geschmack.

Die Untersuchung ergab folgendes:

Reaktion	schwach sauer	
Spez. Gew.	1.0664 (15°)	
Extrakt	21.60 Proz.	in 100 ccm
Asche	0.952 „	in 100 ccm
Fe_2O_3	0.712 „	in 100 ccm
Alkohol	10.74 Gew.-Proz.	in 100 ccm
	13.53 Vol.-Proz.	in 100 ccm
Zucker vor der Inversion	16.84 Proz.	in 100 ccm
Zucker nach der Inversion	17.85 „	in 100 ccm

Mit Ferrocyankaliumlösung färbte die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit sich schwach blau, nach dem Ansäuern mit Salzsäure dagegen schied sich alsbald ein starker blauer Niederschlag ab; das Eisen dürfte hier also in Form des Ferrum oxydatum saccharatum vorliegen; die gefundene Menge Fe_2O_3 würde etwa 15 Proz. des offizinellen 3prozentigen Eisenzuckers entsprechen.

Der positive Ausfall der Bornträgerschen sog. Aloïnreaktion zeigte die Anwesenheit von Emodin an; aus der purpurrot gefärbten ammoniaka-

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 55.

[2]) Kartonmuster 6001 der Firma Melsbach-Sobernheim.

lischen Lösung ließ sich dieses durch Salzsäure in Gestalt gelber Flocken wieder abscheiden.

Bei der Destillation ging mit dem Alkohol eine geringe Menge eines nicht näher charakterisierbaren Riechstoffes mit über.

Pastor Felkes Pflanzentonikum stellt demnach im wesentlichen dar eine mit Alkohol und dem Auszug einer emodinhaltigen Droge versetzte stark versüßte, etwa 15prozentige wässerige Lösung von Ferrum oxydatum saccharatum.

---

42. Capsula duplex stomachica Bouri.[1])

Von **F. Zernik.**

Das Präparat wird von der Ärztlichen Anstalt für elektrische Therapie, Trier, Dr. med. Bour, zum Preise von 2.50 M. für die Schachtel vertrieben.

Es soll in zweckmäßiger Form die gleichzeitige Darreichung von Argentum nitricum mit anderen Medikamenten ermöglichen, ohne daß das erstere dabei durch Umsetzung oder Zersetzung eine Veränderung erleidet, bevor es in den Magen gelangt.

Zu diesem Zwecke schließt Bour das Silbernitrat in eine kleine Gelatinekapsel ein, die sich ihrerseits in einer größeren Gelatinekapsel befindet, welche die übrigen Medikamente enthält.

Nach einem gedruckten Prospekt enthalten je 20 Kapseln

Argentum nitricum . . . . 0.2 g
Bismut. subnitric. . . . . 5.0 „
Natr. phosphoric.
Magnes. sulfuric. . . . . $\overline{aa}$ 2.0 „.

Die gleiche Vorschrift gibt die Pharm. Ztg. 1905, 29 wieder. Nach anderen Quellen (Pharm. Centralh., 1905, 16) besteht der Inhalt der Kapseln aus

Argentum nitricum . . . . 0.2 g
Bismut. subnitr. . . . . 5.0 „
Natr. phosphor.
Natr. carbon. . . . . $\overline{aa}$ 2.0 „.

Die zur Untersuchung vorliegenden Kapseln befanden sich in einer flachen, ovalen Pappschachtel. Auf dem Etikett waren angegeben als

„Bestandteile: Arg. nitric, Bismuti subn., Natr. carb. et Natr. phosphor.“

In der Schachtel lagen 20 rote, ovale, elastische Gelatinekapseln, zu je zwei in einer Papierhülle. Sie waren mit reichlich 0.4 g eines lockeren weißen Pulvers gefüllt; in diesem lag noch je eine zweite kleinere, ovale, schwarze, ebenfalls elastische Gelatinekapsel eingebettet. Der Inhalt dieser schwarzen Kapseln war meist mehr oder weniger zusammengebacken; seine Farbe war teils gelblichweiß, teils mehr oder minder dunkler verfärbt, in einzelnen Kapseln völlig schwarz, ebenso wie der diesen Kapseln von außen unmittelbar anliegende Inhalt der roten Kapseln.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach bestand der Inhalt der schwarzen Kapseln aus rund 0.1 g eines Gemisches von Silbernitrat und

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 58.

weißem Bolus. In den Fällen, wo er völlig schwarz verfärbt war, ließ sich ihm durch Wasser kein Silbernitrat mehr entziehen, vielmehr wurde eine Silberreaktion erst nach dem Behandeln mit Salpetersäure erhalten, wobei die schwarze Farbe gleichzeitig verschwand. Unbedingten Schutz gegen Zersetzung des Argentum nitricum scheint also auch die vorliegende Darreichungsform nicht zu gewähren.

Das von den roten Kapseln umschlossene weiße Pulver bestand aus Bismutum subnitricum, Natrium carbonicum und Natrium phosphoricum.

Bei der quantitativen Analyse des Inhalts der schwarzen Kapseln wurde der Gehalt an Silbernitrat niedriger gefunden, als 0.2 g Argentum nitricum auf 20 Kapseln entsprechen würde (durchschnittlich je $5^1/_2$ mg NO_3Ag); die quantitative Zusammensetzung des Inhalts der roten Kapseln entsprach der oben an zweiter Stelle wiedergegebenen Vorschrift.

---

43. Bioson.[1]

Von **Artur Sörmann.**

Bioson ist ein eisen-, eiweiß- und lecithinhaltiges Nährpräparat, das im Jahre 1904 von Dr. med. Heim-Lippspringe eingeführt wurde und von dem Biosonwerk, G. m. b. H.-Bensheim a. d. Bergstraße dargestellt und vertrieben wird.

Über seine Brauchbarkeit liegen bereits eine Anzahl Publikationen vor.[2]

Betreffs der Zusammensetzung des Präparates gibt die eine Veröffentlichung von Heim an, daß es aus reinstem, eigens präpariertem Kaseïn besteht, dem 0.24 Proz. Eisen in organisch gebundener Form, ferner 6.5 Proz. trockenes Eigelb = 1.2 Proz. Lecithin und als Geschmackskorrigens bester Kakao zugesetzt ist.

Nach einer Analyse von Aufrecht-Berlin hat Bioson die nachstehende Zusammensetzung:

Wasser	6.25	Proz.
Stickstoffhaltige Stoffe (hiervon Theobromin 0.18 Proz.)	69.30	„
Fett	5.88	„
Lecithin	1.27	„
Stärke	1.72	„
Stickstofffreie Extraktstoffe	10.87	„
Rohfaser	0.84	„
Mineralbestandteile	3.87	„
davon Eisen (organ. gebund.)	0.24	„
Von der Gesamt-Stickstoffsubstanz waren verdaulich	94.93	„

Das zur diesseitigen Untersuchung vorliegende Präparat war eine $^1/_2$ kg-Originalpackung, wie sie zum Preise von 3 M. verkauft wird.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 58.

[2]) Heim, Berl. klin. Wochenschr. 1904, 22; Müller, Medico 1904, 52; Marx, Deutsche med. Wochenschr. 1905, 1; Blümel, Zeitschr. f. Krankenpfl. 1905, 3; Müller, Allgem. med. Zentralztg. 1905, 21/22.

Einer auf der Umhüllung befindlichen Angabe zufolge ist die Zusammensetzung des Präparates die folgende:

Eiweißkörper	ca. 80	Proz.
Eisen	0.24	„
Lecithin	1.27	„
Kakao	15	„
Salze	3	„

Der Inhalt des Paketes bildet ein feines, graubraunes Pulver von deutlichem Geruche nach Kakao und nicht unangenehmem, etwas salzigem Geschmacke. In Wasser, zumal beim Erwärmen, war es fast vollständig löslich.

Die Untersuchung ergab folgendes (die Zahlen sind das Mittel aus je zwei Bestimmungen):

Wasser (bei 110° getrocknet)	8.3	Proz.
N-haltige Stoffe — auf Eiweiß berechnet	62.48	„
davon Theobromin	0.15	„
Asche	4.28	„
darin P_2O_5	1.87	„
Eisen	0.34	„
Lecithin	1.11	„
Fett (Ätherextrakt)	7.42	„
darin P_2O_5	0.0158	„
entsprechend Lecithin	0.393	„
Rohfaser	1.0	„
Stärke	1.91	„

44. Steiners Orientalisches Kraftpulver.[1]

Von F. Zernik.

Seitens der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereines wurde dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin Steiners Orientalisches Kraftpulver zur Untersuchung übersandt.

Das Präparat wird von dem Hygienischen Institut D. Franz Steiner & Co.-Berlin SW. hergestellt und zum Preise von 2 M. für etwa 185 g vertrieben.

Über seine Zusammensetzung liegen bereits einige Veröffentlichungen vor.

1. Eine Bekanntmachung des Karlsruher Orts-Gesundheitsrates besagt folgendes:

„Unter der Überschrift „Magerkeit“ empfiehlt in der badischen Presse ein hygienisches Institut von D. Franz Steiner & Co. in Berlin sein Orientalisches Kraftpulver, durch dessen Gebrauch schöne volle Körperformen und schon in 6—8 Wochen eine Gewichtszunahme bis zu 30 Pfd. erzielt werden können. Das Pulver, das auf briefliche Bestellung hin zugesandt wird, besteht aus Hülsenfrüchtemehl (Bohnen-, Erbsen-, Linsen- und Reismehl), Zucker, Salz und Natron. Die gleiche Wirkung, die dem „Kraftmittel“ nachgerühmt wird, kann somit auch

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 58.

durch den Genuß von Hülsenfrüchten und Zucker erzielt werden. Der Preis des Mittels — 2 M. für einen Karton mit etwa 200 g — ist ein übermäßig hoher." (Apotheker-Zeitung 1901, **8**, S. 62.)

2. Nach einer Analyse des Budapester Städtischen Untersuchungsamtes besteht das Präparat aus etwas Weizenmehl enthaltendem Leguminosenmehl. (Pharm. Post 1904, 431.)

3. Schließlich findet sich in der Pharm. Ztg. 1902, 74 noch eine Notiz, wonach das Mittel möglicherweise auch Arsen enthält.

Das diesseits zur Untersuchung vorliegende Objekt befand sich in einem weißen, nicht besonders verschlossenen, blau bedruckten Papierbeutel.

Der Inhalt des letzteren stellt ein hellbräunliches, schlecht gemischtes Pulver dar. Sein Gewicht betrug 185 g. Der Geschmack war salzig, aber nicht unangenehm. Der wässerige Auszug des Pulvers besaß alkalische Reaktion.

Der Aschengehalt wurde zu 6.09 Proz. ermittelt.

Die Abwesenheit von Arsen konnte mit Bestimmtheit festgestellt werden; auch in allen übrigen Punkten bestätigte die diesseitige Untersuchung die oben unter 1. wiedergegebene, vom Karlsruher Orts-Gesundheitsrat veröffentlichte Analyse.

---

45. Jodvasogen und Jodvasoliment.[1]

Von **F. Zernik.**

Bei dieser Untersuchung sollten insbesondere berücksichtigt werden:

1. Ammoniumgehalt,
2. verseifbare Fette,
3. Gehalt an freiem und gebundenem Jod,
4. Aschengehalt und
5. Natriumgehalt der Asche.

Das Jodvasogen befand sich in unverletzter Originalpackung in brauner, sechseckiger 100 g-Flasche. Es stellte eine klare braune Flüssigkeit dar ohne irgendwelche Abscheidungen. Blieb indes eine kleine Menge Jodvasogen in halbgefülltem, kleinen, verschlossenen Gefäße einige Tage bei öfterem Lüften des Verschlusses stehen, so erfolgte eine krystallinische Abscheidung von Jodammonium an den Wandungen des Gefäßes.

In Nr. 54 der Apotheker-Zeitung 1905 berichtet Korndörfer über seine Untersuchung des Jodvasogens. Darnach besteht dieses „aus einem Gemisch von Vaselinöl, Salmiakgeist und Ölsäure; es enthält das Jod als Jodammonium und ist mit irgend einem Farbstoff rotbraun gefärbt".

Die diesseits angestellten Untersuchungen haben diese Angaben Korndörfers voll bestätigt.

Beim Schütteln des Jodvasogens mit Stärkelösung entstand keine Blaufärbung — freies Jod war also in dem Präparate nicht vorhanden.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 59.

Zur Bestimmung des gebundenen Jods wurde nach Korndörfer Jodvasogen mit verdünnter Schwefelsäure so lange ausgeschüttelt, bis die wässerige Flüssigkeit mit Silbernitrat nicht mehr reagierte. In der schwefelsauren Lösung wurde der Jodgehalt titrimetrisch zu **5.96** Proz. bestimmt, der Ammoniakgehalt zu **1.7** Proz. Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte Öl gab beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Joddämpfe mehr ab.

Das Unverseifbare wurde nach der Methode von Bömer-Fendler (Ber. d. D. Pharm. Gesellsch. 1903, S. 156) bestimmt; seine Menge wurde zu **42.15** Proz. ermittelt.

Die bei dieser Bestimmung erhaltene Seifenlösung wurde mit Schwefelsäure zerlegt, dann mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und das nach dem Abdampfen des Äthers hinterbliebene Öl nach einstündigem Trocknen im Wassertrockenschranke gewogen; seine Menge betrug **34.6** Proz.

Beim Veraschen des Jodvasogens hinterblieben **0.0261** Proz. Asche, größtenteils aus Fe_2O_3 bestehend; zur quantitativen Bestimmung der darin enthaltenen geringen Natriummengen reichte das zur Verfügung stehende Material nicht aus.

Das laut Etikette 6prozentige Jodvasoliment befand sich in unversehrter Originalpackung in einer weißen, sechseckigen 100 g-Flasche.

An den Wandungen und vor allem am Boden des Gefäßes waren reichliche Ausscheidungen von Jodammonium wahrzunehmen.

Das von diesen Ausscheidungen vorsichtig abgegossene Vasoliment stellte eine braune Flüssigkeit dar; der Geruch nach Ölsäure war stärker ausgeprägt als bei dem Jodvasogen.

Beim Schütteln des Jodvasoliments mit Stärkelösung trat alsbald Blaufärbung ein. Zur Bestimmung des freien Jods wurden 0.5 g Vasoliment genau abgewogen und nach Zugabe von etwas Alkohol mit Wasser und einigen Kubikzentimetern Stärkelösung geschüttelt, sodann mit überschüssiger $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung bis zur völligen Entfärbung versetzt und der Überschuß an Thiosulfat mit $^n/_{100}$-Jodlösung zurücktitriert. Der Gehalt an freiem Jod wurde so zu **1.25** Proz. ermittelt.

Abgesehen hiervon unterscheidet sich Jodvasoliment vom Jodvasogen auch darin, daß es das Jod z. T. auch an organische Substanz gebunden enthält; wurde Jodvasoliment, wie oben bei Jodvasogen erwähnt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis die wässerige Flüssigkeit mit Silbernitrat nicht mehr reagierte, so entwickelte das von jener getrennte Öl beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure reichliche Joddämpfe.

Die Bestimmung des Gesamtjods wurde daher nach der Methode von Carius vorgenommen, die sich, wie aus der zahlreichen Literatur über die Bestimmung des Jod im Jodvasogen (Pharm. Ztg. 1897 und 1898) hervorgeht, hierfür als unbedingt zuverlässig erwiesen hat. Der so gefundene Gehalt des Jodvasoliments an Gesamtjod betrug **4.27** Proz. Die Differenz zwischen den Angaben des Etiketts und dem gefundenen Werte erklärt sich daraus, daß bei der Bestimmung das an den Wandungen des Gefäßes ausgeschiedene Jodammonium nicht berücksichtigt wurde.

Der Ammoniakgehalt wurde wie beim Jodvasogen bestimmt und zu **1.11** Proz. ermittelt, ebenso das Unverseifbare zu **44.9** Proz. und das Verseifbare zu **42.7** Proz.

Die gefundene Aschenmenge betrug 0.00743 Proz. und bestand gleichfalls größtenteils aus Fe_2O_3; eine Natriumbestimmung mußte aus dem oben erwähnten Grunde auch hier unterbleiben.

Die erhaltenen Resultate seien zum Schluß noch einmal tabellarisch zusammengestellt:

	Jodvasogen	Jodvasoliment
Ausscheidungen von Jodammonium im Gefäße	nicht vorhanden	reichlich vorhanden
Freies Jod	„ „	1.25 Proz.
Gesamtjod	5.96 Proz.	4.27 „
Das Jod ist enthalten als	Jodammonium	in freier Form, als Jodammonium und an organische Substanz gebunden
Unverseifbares	42.15 Proz.	44.9 Proz.
Verseifbares	34.6 „	42.7 „
Ammoniakgehalt	1.7 „	1.11 „
Aschengehalt	0.0261 Proz.	0.00743 Proz.

46. Uricedin „Stroschein“.[1]

Von **F. Zernik.**

Uricedin wird dargestellt von der Fabrik chemischer Präparate J. E. Stroschein-Berlin SO.

1. Das zur Bekämpfung der harnsauren Diathese empfohlene Präparat tauchte zuerst im Jahre 1893 auf. Nach den Angaben des Fabrikanten[2]) erfolgte seine Darstellung in folgender Weise: „In frisch gepreßtem und nach dem zum Patent angemeldeten Verfahren geklärten bzw. gereinigten Zitronensaft wird der Gehalt an Zitronensäure quantitativ bestimmt und es werden dem Saft unter geeigneter Abkühlung auf 50 Teilen wasserfreie Zitronensäure 20 Teile reinste Schwefelsäure von 95 Proz. SO_4H_2 und 4 Teile reinste Salzsäure von 25 Proz. zugefügt, sodann reinstes Natriumkarbonat, bis das Gemisch nur noch ganz schwach saure Reaktion zeigt. Andrerseits wird 1 Teil Lithiumkarbonat in soviel von dem Zitronensaft gelöst, bis daß die Lösung genau neutralisiert ist, und es wird diese Lösung mit der ersten vereinigt zur vollständigen Trockne gebracht und gekörnt. Das Präparat enthält

27.5 Teile SO_4Na_2
1.6 „ $NaCl$
67.0 „ $C_6H_5O_7Na_3$
1.9 „ $C_6H_5O_7Li_3$
―――――
98.0 Teile.“

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 60.
[2]) Pharm. Ztg. 1893. 35. 42.

2. Einer damals von Goldmann[1]) ausgeführten Analyse zufolge bestand Uricedin aus

1.6	Teile	$NaCl$
31.9	"	SO_4Na_2
6.2	"	CO_3Na_2
59.1	"	$C_6H_5O_7Na_3$
1.6	"	H_2O.

Ein zweites, Goldmann vorliegendes Präparat besaß stark saure Reaktion.

3. Ein von Schneider[2]) gleichzeitig untersuchtes Uricedin reagierte alkalisch und enthielt sowohl Natriumkarbonat, als Lithium.

4. Neueren Angaben[3]) zufolge soll das unter Anwendung von frischem Zitronensaft hergestellte Uricedin enthalten Natriumzitrat 62.700, Natriumsulfat 29.694, Natriumchlorid 1.206, Natriumacetat 1.320, Natriumtartrat 1.500, Natriumpomat 1.550, Eisen 0.040, pektinsaures Natrium 1.170, Extraktivstoffe 0.820.

Das zur Untersuchung vorliegende Präparat befand sich in unverletzter Originalpackung. Die mit Metallschraubdeckel versehene blaue, flache, achteckige Flasche enthielt etwa 135 g eines gelblichweißen, gekörnten Pulvers von salzigem Geschmack, das sich in Wasser zu einer trüben, sauer reagierenden Flüssigkeit löste.

In ihm ließen sich nachweisen Natrium, Schwefelsäure, Zitronensäure, Chlor, Weinsäure und Spuren Eisen, dagegen weder Lithium, noch Essigsäure bzw. Äpfelsäure (vgl. die obigen Angaben).

Nach den Ergebnissen der quantitativen Analyse enthält Uricedin rund 2.5 Proz. Chlornatrium und 66.5 Proz. Natrium sulfuricum siccum, der Rest besteht aus Natriumzitrat und wenig Natriumtartrat.

Wie der Vergleich des Ergebnisses der vorstehenden Untersuchung mit den oben angeführten früheren Analysen zeigt, scheint die Zusammensetzung des Uricedins zu wechseln.

---

47. Müglitzol.[4])

Von F. Zernik.

Müglitzol ist ein von den Chemischen Werken, Mügeln bei Dresden. G. m. b. H. dargestelltes Mittel gegen Fußschweiß, mit dem Schuhwerk, Strümpfe etc. imprägniert werden sollen. Der Preis für eine Flasche beträgt 1.60 M.

Über die Bestandteile des Präparates besagt eine seitens der Fabrik versandte Broschüre von Dr. med. Klug: „Der Schweißfuß" folgendes:

„Es ist der Erfinderin gelungen, das Formaldehyd im Müglitzol an einen bestimmten Körper zu binden, der aus bituminösen Schiefern gewonnen wird, und hierdurch wird erreicht, daß die Formaldehydgase

---

[1]) Pharm. Ztg. 1893, 40.
[2]) Pharm. Centralh. 1893. 28.
[3]) Arends. Neue Arzneimittel und Spezialitäten. 1903.
[4]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 61.

sich nur langsam ohne Benachteiligung für die Schleimhaut der Patienten entwickeln und dabei doch noch genug Kraft haben, alle den Schweißfuß bedingende Bakterien abzutöten. Auch ist die Verdunstung eine ganz langsame, so daß es vollkommen genügt, nur alle 3—4 Tage die Fußbekleidung mit „Müglitzol“ zu desinfizieren.“

Im Gegensatz zu diesen, s. Z. auch in die Fachpresse übergegangenen Angaben sind auf dem Prospekte, der die Originalflasche Müglitzol einhüllte, als Bestandteile des Mittels genannt:

„0.10 Methanal
0.40 Perchlormethan
0.40 Äthanol
0.05 Methanol
0.02 Ol. Eucalypt.
0.02 Ol. Lavand.
0.01 Paraff. liquid.“,

d. h. also, wenn man an Stelle der Genfer Namen die gebräuchlicheren setzt, 1 T. Müglitzol enthält:

0.1 Formaldehyd,
0.4 Tetrachlorkohlenstoff,
0.4 Äthylalkohol,
0.05 Methylalkohol usw.

Das zur Untersuchung vorliegende Präparat befand sich in unverletzter Originalpackung, einer runden Blechflasche von etwa 300 ccm Inhalt.

Das Etikett trug Namen des Mittels, Gebrauchsanweisung, Firma der Darsteller und Preis.

Auf einem besonderen, am Halse der Flasche angebrachten roten Streifen wird auf die Feuergefährlichkeit des Müglitzols hingewiesen und dieses als „kein Heil- oder Geheimmittel, sondern lediglich ein Desinfektionspräparat für Bekleidungsstücke“ charakterisiert.

Ein um die Flasche gewickelter Prospekt enthielt u. a. die oben an zweiter Stelle aufgeführten Angaben über die Bestandteile des Präparates und außerdem eine Anzahl von Zeugnissen über mit Müglitzol erzielte Erfolge.

Das Präparat selbst bestand in 280 ccm einer bräunlichen, trüben Flüssigkeit von stechendem Geruche.

Spez. Gew. 0.8575 bei 21°. Reaktion neutral.

Qualitativ ließ sich in dem Präparat zunächst nachweisen freier Formaldehyd, weiter wurde gefunden Äthylalkohol, daneben nach einer im hiesigen Institute auf Veranlassung von Professor Thoms von Dr. Fendler und Dr. Mannich ausgearbeiteten Methode, über welche später gesondert berichtet werden soll, Methylalkohol und durch die Legalsche Nitroprussidprobe Aceton.

Beim Eindunsten der Flüssigkeit hinterblieb eine geringe Menge eines bräunlichen, harzigen Rückstandes, der namentlich beim Erwärmen deutlich nach Ichthyol roch; wurde dieser Rückstand mit Soda-Salpeter geschmolzen, so ließ sich in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze mittels Baryumchlorid Schwefelsäure nachweisen.

Mit dem Müglitzol getränktes Filtrierpapier zeigte nach völligem Verdunsten der Flüssigkeit deutlichen Geruch nach Lavendelöl.

Dagegen wurde durch den negativen Ausfall der Isonitrilreaktion die Abwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff festgestellt; auch Paraffinum liquidum war in dem Präparate nicht nachweisbar.

Die Menge des im Müglitzol enthaltenen Formaldehyds wurde nach der vom D. A.-B. IV für die Untersuchung des Formaldehydum solutum vorgeschriebenen Methode maßanalytisch bestimmt; es wurden gefunden 6.245 Proz. Formaldehyd.

Der oben erwähnte, ichthyolartig riechende, harzige Rückstand betrug 0.134 Proz.; es würde dies im günstigsten Falle etwa 0.3 Proz. Ichthyol entsprechen.

Müglitzol dürfte somit darstellen eine mit ätherischen Ölen parfümierte und mit geringen Mengen eines ichthyolartigen Stoffes versetzte etwa 6prozentige Lösung von Formaldehyd in denaturiertem Spiritus.

---

48. Smiths Gloria Tonic.[1]

Von **F. Zernik.**

Gloria Tonic ist ein englisches Mittel gegen Gicht und Rheumatismus, das von J. A. Smith-London zum Preise von 2 sh 3 d für die Schachtel vertrieben wird.

Nach einer kurzen Notiz in Nr. 28 der Pharm. Centralh. 1905 enthält Gloria Tonic „Herbstzeitlose, Guajakum und Jodnatrium“.

Das zur Untersuchung vorliegende Präparat befand sich in einem bereits eröffneten Pappkonvolut. Dieses war außen mit braunem Papier überklebt, das auf der Vorder- und Rückseite des Kästchens wieder entfernt war, so daß die darunter angebrachten Etiketten zum Vorschein kamen.

Diese Etiketten trugen in englischer Sprache den Namen des Mittels, eine kurze Charakteristik seiner Anwendung und seiner Vorzüge, ferner die Firma des Darstellers und den Preis.

In der Schachtel lag eine in deutscher Sprache abgefaßte Gebrauchsanweisung, wonach viermal täglich eine Tablette genommen werden soll, falls Verstopfung eintritt, in Verbindung mit „Gloria Laxative Pillen“.

In dem nicht völlig gefüllten Kästchen befanden sich ferner 17, zum Teil zerbrochene, braune Tabletten im durchschnittlichen Gewichte von 0.7 g; sie besaßen einen schwachen, eigenartigen Geruch und bitteren Geschmack.

Guajakharz ließ sich in ihnen unschwer nachweisen, dagegen wurde im Gegensatz zu der oben angeführten Analyse kein Colchicin gefunden.

Im Filtrat von der mit kaltem Wasser bereiteten Anreibung der Tabletten ließ sich Jod nachweisen, und zwar gebunden an Kalium; jede Tablette enthielt rund 75 mg Jodkalium.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 62.

Sonstige starkwirkende Stoffe waren in den Tabletten nicht vorhanden; die Asche enthielt u. a. geringe Mengen Mangan.

Das untersuchte Gloria Tonic enthält demnach als wesentliche Bestandteile Guajakharz und Jodkalium.

49. Lazarus-Gicht- und Rheumatismus-Seife.[1]

Von **F. Zernik.**

Die Seife wird hergestellt von K. Fritsch-Dresden 6. Preis pro Stück 1 M.

Ihre Verpackung war sehr primitiv; sie bestand in einer rot bedruckten äußeren Papierhülle, auf die eine Umhüllung von dünnem Zeresinpapier folgte.

Darin befand sich ein roh geschnittenes, viereckiges Stück sogenannte „marmorierte" Seife bräunlicher Farbe, etwa von der Art des Sapo domesticus, doch nicht so homogen wie dies Präparat.

Das Gewicht betrug 71 g, der Geruch erinnerte an Naphthalin.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen und ebenso durch Ausziehen mit verschiedenen Extraktionsmitteln ließen sich der Seife indes nur geringe Mengen eines bräunlichen Öles von Terpencharakter entziehen, das bei 160—170° siedete. Eine nähere Bestimmung dieses Öles war angesichts seiner sehr geringen Quantität nicht möglich.

Metallgifte oder stark wirkende organische Substanzen waren in der Seife nicht nachweisbar.

Lazarus-Gicht- und Rheumatismus-Seife stellt somit dar eine anscheinend mit geringen Mengen eines nicht näher charakterisierbaren ätherischen Öles versetzte Natronseife von ziemlich geringer Qualität.

50. Nalicin.[2]

Von **F. Zernik.**

Nalicin ist ein für die Zahnheilkunde bestimmtes Lokalanästhetikum; es wird hergestellt von Adolf Kirch-Wiesdorf a. Rh.

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einer runden, braunen, weithalsigen Glasstöpselflasche, die ihrerseits wieder in einen runden Pappkarton verpackt war. Der Stöpsel der Flasche war mit Paraffin überzogen.

Laut Etikett besteht Nalicin „aus 1prozentiger Trinitinlösung, Spirit-Thymol, comp., Aqua dest., Natron chlor., Alkohol, Formalin, Acid. phenyl. conc. und 1 g Cocain. hydrochloric auf je 100 g der Mischung".

Der Inhalt der Flasche bestand in 9 ccm einer rötlich gefärbten Flüssigkeit von deutlichem Karbolgeruch.

---

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 62.
[2] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 67.

Ein Teil des Inhalts wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen: im Destillat ließen sich nachweisen Alkohol und Karbolsäure neben minimalen Mengen Formaldehyd. Weiter wurde Chlornatrium gefunden. Ebenso gelang der Nachweis sehr geringer Mengen Thymol. Durch Ausschütteln aus 5 ccm der alkalischen Lösung wurden 0.0348 g Kokaïnbase erhalten, entsprechend 0.779 g Cocaïnum hydrochlor. auf 100 ccm der Mischung.

„Trinitin" ist zweifellos ein Druckfehler und soll „Trinitrin" = Nitroglyzerin heißen. Zum Nachweis des letzteren wurde der Verdunstungsrückstand von der ätherischen Ausschüttelung des Präparates mit wenig alkoholischer Kalilauge erwärmt und nach dem Verdünnen mit etwas Wasser mit Diphenylaminschwefelsäure unterschichtet. Die entstehende, allerdings schwache, blaue Zone zeigte an, daß das Präparat tatsächlich sehr geringe Mengen Nitroglyzerin enthielt, welches durch Behandeln mit der Lauge verseift worden war.

Nach den Vorschriften, betreffend die Abgabe stark wirkender Arzneimittel in den Apotheken etc. vom 13. Mai 1896 darf Nalicin nur auf schriftliche, mit Namen und Datum versehene Anweisung eines Arztes oder Zahnarztes an das Publikum abgegeben werden.

---

51. August Schraders Pflaster.[1])

Von **F. Zernik.**

Das Pflaster wird vertrieben von der Johannis-Apotheke in Stuttgart zum Preise von M. 3.60 für das einzelne Paket. Es ist in drei verschiedenen Sorten im Handel; Nr. I ist bestimmt gegen Knochenfraß und Knochenkrankheiten, Geschwülste etc., Nr. II gegen Gicht und rheumatische Leiden sowie gegen Flechten, Nr. III gegen „Salzfluß" und Wunden aller Art.

Über die Zusammensetzung der Pflaster liegt eine ältere Analyse von Wittstein vor. Danach sind „sämtliche drei Nummern in äußerer Form und Zusammensetzung ziemlich übereinstimmend. 150 mm lange, etwa 25 mm dicke Stangen, bestehend aus 35 Proz. Fettmasse, Baumöl und Wachs, 1 Proz. Bleiglätte, 20 Proz. Knochenasche, 42 Proz. Sand, 32 Proz. Gips, Tonerde, Eisenoxyd und Magnesia. 120 g, ohne Unterschied der Nummer, 3.40 M. (2 fl.)." [2])

Die zur Untersuchung vorliegenden drei Pflaster waren alle in gleicher Weise in Papier verpackt. Ihnen lag bei ein Prospekt mit zahlreichen Zeugnissen über mit den Pflastern erzielte Heilerfolge.

Die Pflaster stellten vor etwa 17 cm lange und 2 cm dicke Stangen von deutlichem Baumölgeruch.

Nr. I war schwarz, klebrig und ziemlich weich; Gewicht 135 g.

Nr. II wog 137 g; es hatte hellgraue Farbe und war viel weicher als Nr. I.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 67.
[2]) Hahn-Holfert, Spezialitäten und Geheimmittel. 5. Aufl., S. 144.

Nr. III ähnelte Nr. II, war indes etwas härter; Gewicht 138 g.

Die Zusammensetzung der drei Pflaster war ziemlich übereinstimmend, wurde jedoch etwas abweichend von der oben angeführten Wittsteinschen Analyse gefunden.

Die Menge der Fettmasse betrug bei allen dreien rund 30 Proz. Die anorganischen Beimengungen bestanden hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk und Zinkoxyd, daneben wurden gefunden Blei, Aluminium, Eisen, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohle, die namentlich in Nr. I in verhältnismäßig reichlicher Menge, anscheinend in Form von Fuligo, vorhanden war.

Im Gegensatz zur Wittsteinschen Analyse wurde keine Magnesia gefunden; weiter ist nach der relativ geringen Menge der vorhandenen Phosphorsäure die Anwesenheit eines größeren Prozentgehaltes an Knochenasche in den Pflastern ausgeschlossen.

Starkwirkende Bestandteile vegetabilischer Natur konnten in den Pflastern nicht nachgewiesen werden.

52. Winthers Nährsalze.[1]

Von F. Zernik.

Die einzelnen Präparate befanden sich in einem uneröffneten Postpaket; der Inhalt des Paketes bestand aus einer Schachtel Echtem hygienischen Nervensalz (Preis laut beigefügter Rechnung 2.50 M.), einer Schachtel Echtem hygienischen Nährsalz I (Preis 1 M.), einer Schachtel Echtem hygienischen Nährsalz II (Preis 1 M.), einer Schachtel Echtem hygienischen Nährsalz III (Kindersalz) (Preis 1 M.) und einer Tafel Nährsalz-Milchschokolade (als Probe gratis). Sämtliche Präparate befanden sich in Originalpackung, rechteckigen Pappkartons. Weiter enthielt das Paket noch eine Anzahl Broschüren „zur Weiterverbreitung", darunter u. a. der „Rettungsanker" von Max v. Bergfried.

Im einzelnen ergab die Untersuchung folgendes: Das Echte hygienische Nervensalz, laut Etikett „ein bewährter Speisezusatz zur Kräftigung geschwächter Nerven", soll nach dem beiliegenden Prospekt aus neutralem Natriumammoniumphosphat bestehen. Der Inhalt des Kartons (aufgedruckter Preis 2.50 M.) bestand aus 85 g eines weißen, verwitterten Pulvers von schwach alkalischer Reaktion und salzigem Geschmacke. Außer Natrium, Ammonium und Phosphorsäure konnten anderweite Bestandteile in dem Präparate nicht nachgewiesen werden. Die Analyse ergab Werte, die für Phosphorsalz nicht zutrafen:

Berechnet für $PO_4H(NH_4)Na + 4H_2O$:	Gefunden:
NH_4 8.61 Proz.	3.55 Proz.
PO_4 45.41 „	47.87 „

In dem Pulver selbst ließen sich unschwer völlig verwitterte undurchsichtige Partikel von durchsichtigen unterscheiden; im Gegensatz zu

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 76.

den letzteren gaben erstere mit Neßlers Reagens keine Ammoniakreaktion, erwiesen sich vielmehr als Natriumphosphat.

Demnach besteht das „Nervensalz“ nicht aus neutralem Natriumammoniumphosphat, also einem chemisch einheitlichen Körper, sondern stellt lediglich ein mechanisches Gemisch dar.

Das „Echte hygienische Nährsalz I“ ist laut Etikett „ein natürlicher Speisezusatz zur Reinigung des Blutes“. Aufgedruckter Preis 1.25 M. Der Karton enthielt 93 g eines weißen Pulvers von salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion. Nach dem beiliegenden Prospekt soll es enthalten: „Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, gebunden an Kohlen-, Phosphor- und Schwefelsäure.“

Die Analyse ergab die Anwesenheit von Natrium, Kalium und Ammonium, Magnesium dagegen fehlte, ferner von Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, wie angegeben, außerdem noch von Chlor und von Weinsäure. Das Pulver erwies sich im übrigen als ziemlich ungleichmäßig gemischt.

Der quantitativen Zusammensetzung nach bestand es zum überwiegenden Teile aus Sulfaten (37.4 Proz. SO_4); in verhältnismäßig reichlichen Mengen waren ferner vorhanden Phosphorsäure (10.3 Proz. PO_4), Kohlensäure (3.1 Proz.), Chlor (6 Proz.), während Weinsäure nur in relativ geringer Quantität anwesend war. Diese Säuren waren vorzugsweise an Natrium gebunden (29.25 Proz. Na); Kalium (0.9 Proz.) und Ammonium (0.12 Proz.) waren in dem Pulver nur in geringen Mengen enthalten.

Das „Echte hygienische Nährsalz II“ ist laut Etikett „ein natürlicher Speisezusatz, unentbehrlich zur gesunden Blutbildung“. Preis 1.25 M. Der Karton enthielt 70 g eines schwach rötlichen, mit schwarzbraunen Punkten durchsetzten Pulvers von salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion.

Nach Angabe des Prospektes soll es enthalten: „Kalk, Natrium, Magnesium, Kalium, Mangan, Eisen (an Eiweiß gebunden), Kieselsäure, Ammonium, gebunden an Phosphor-, Kohlen-, Schwefel- und Weinsäure.“

Bei der Untersuchung wurde außer den genannten Bestandteilen noch Chlor gefunden.

Der quantitativen Zusammensetzung nach besteht das Präparat hauptsächlich aus Sulfaten (16.2 Proz. SO_4), Phosphaten (15.3 Proz. PO_4), Chloriden (7.7 Proz. Cl) und Karbonaten (3.5 Proz. CO_2); Weinsäure und Kieselsäure waren nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Diese Säuren waren gebunden hauptsächlich an Natrium (21.2 Proz. Na), weiter an Calcium (3.1 Proz.), Magnesium (1.3 Proz.), Kalium (2.1 Proz.), Ammonium (0.12 Proz.). Eisen, an Eiweiß gebunden, war nur in sehr geringer Menge anwesend, Mangan nur in eben nachweisbaren Spuren.

Das „Echte hygienische Nährsalz III“, laut Etikett ein „blutbildender Speisezusatz für Säuglinge und jüngere Kinder“, Preis 1.25 M., stellte ein ganz schwach rötlich gefärbtes Pulver von salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion dar. Die Menge betrug 76 g.

Nach dem Prospekt enthält es „dieselben Bestandteile wie Nährsalz II, jedoch in gemilderter Form“.

Die Untersuchung ergab, daß in dem Präparat neben Milchzucker die gleichen Stoffe wie im Nährsalz II vorhanden waren.

Den Mengenverhältnissen nach enthielt es 21 Proz. Milchzucker, 8.9 Proz. PO_4, 7.9 Proz. SO_4, 5.8 Proz. Cl, 3.4 Proz. CO_2 und geringe Mengen Weinsäure und Kieselsäure, weiter 13.8 Proz. Na, 3.25 Proz. Ca, 2.8 Proz. K, 0.82 Proz. Mg, 0.11 Proz. NH_3. Die Menge des — an Eiweiß gebundenen — Eisens war auch hier sehr gering, Mangan nur in Spuren vorhanden.

Die Echte Schweizer Nährsalz-Milchschokolade, Schutzmarke Dr. Winther, stellte eine ziemlich weiche Tafel dar von hell graubrauner Farbe. Der Fettgehalt war ein verhältnismäßig beträchtlicher (Reichert-Meißlsche Zahl des abgeschiedenen Fettes 5.1). Außer den gewöhnlichen Schokoladenbestandteilen ließen sich in dem Präparate noch die einzelnen Bestandteile des Nährsalzes II nachweisen.

Vor den Nährsalzen der Firma A. Winther & Cie.-Lörrach ist übrigens bereits seitens des Karlsruher Ortsgesundheitsrates öffentlich gewarnt worden [1]:

„Die Firma A. Winther & Cie. in Lörrach vertreibt „echte hygienische Nährsalze", die gegen alle möglichen, auch unheilbaren Krankheiten in prahlerischer Weise empfohlen werden und aus einem Gemenge von Salzen bestehen, das weder außerhalb der Apotheken verkauft, noch auch öffentlich zum Verkauf angekündigt oder angepriesen werden darf. Das Publikum wird vor dem Bezug dieser Präparate dringend gewarnt; der Verkauf und die öffentliche Ankündigung der „hygienischen Nährsalze" zur Heilung von Krankheiten ist nach § 367 R.-St.-G.-B. und § 84 P.-St.-G.-B. strafbar."

---

53. Frickes Rheumatikon.[2]

Von F. Zernik.

Rheumatikon wird als „gesetzlich geschütztes" Rheumatismus- und Gichtmittel zum Preise von 2.50 M. für die Flasche vertrieben von Hch. Fricke-Berlin, Danzigerstraße 93-95.

Ein dem Präparate beiliegender Prospekt bezeichnet es als unschädliches Mittel und gibt als Bestandteile an: „Natr. phosphoricum 0.005, Colchic. 0.05, Aconit. 0.01, Cocc. cact. 0.1 Proz. und Spir. Vin. aquos."

Das Untersuchungsobjekt war enthalten in einer flachen, achteckigen, weißen, lediglich mit Kork (ohne Tektur) verschlossenen Flasche; das Etikett trug Namen und Bestimmung des Mittels nebst der Firma des Darstellers.

Der Inhalt der Flasche bestand aus 55 ccm einer schwach rosa gefärbten spirituösen Flüssigkeit von deutlichem Geruche nach Kornbranntwein. Reaktion: neutral.

In der Flüssigkeit ließen sich weder Colchicin, noch Akonitin, noch Natriumphosphat, noch auch irgendwelche anderweiten starkwirkenden Bestandteile nachweisen. Beim Eindampfen von 25 ccm Rheumatikon hinter-

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 50. S. 496.
[2] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 76.

blieben lediglich 0.16 g eines schwach rötlich gefärbten Rückstandes, der sich als Milchzucker erwies.

Frickes Rheumatikon stellt demnach allem Anschein nach eine rotgefärbte indifferente homöopathische Zubereitung dar.

54. Retterspitzwasser.[1])

Von F. Zernik.

Retterspitzwasser wurde nach Mitteilungen des Einsenders bis vor etwa $1^1/_2$ Jahren von einer Kurpfuscherin Retterspitz aus Fürth vertrieben; in Form von Wickelungen sollte es zur Heilung von Entzündungen, speziell von Blinddarmentzündung dienen. Die Erben der inzwischen verstorbenen Frau Retterspitz versenden das Wasser nunmehr von der Schweiz aus zum Preise von 4.50 M. pro Liter.

Die zur Untersuchung vorliegende Probe des Retterspitzwassers bestand in 200 ccm einer weißlichgelb opalisierenden Flüssigkeit, die einen etwa ein Fünftel des Gesamtvolums einnehmenden gleichfarbigen, feinverteilten Bodensatz aufwies. Nach dem Aufschütteln blieb dieser Bodensatz eine Zeitlang in der Flüssigkeit suspendiert; die letztere nahm dadurch ein milchartiges Aussehen an. Der Geruch des Retterspitzwassers war angenehm aromatisch, an Aqua aromatica erinnernd, die Reaktion sauer. Beim Kochen gab die Flüssigkeit eine flockige Ausscheidung. Es ließen sich in ihr nachweisen neben ätherischen Ölen Alkohol, reduzierender Zucker, Fett und Eiweiß; die Asche bestand größtenteils aus Calciumphosphat.

Starkwirkende Bestandteile irgendwelcher Art waren in dem Präparate nicht nachweisbar.

Demnach dürfte das Retterspitzwasser wahrscheinlich darstellen ein Gemisch aus einem aromatischen Wasser nach Art der sog. „weißen Arkebusade“ mit einem vermutlich der Milch entstammenden Eiweißstoffe.

55. Cyllin.[2])

Von J. Kochs.

Cyllin wird ausschließlich hergestellt von der Jeyes Sanitary Compounds Comp. Ltd. in London und durch Karl Derpsch, Köln und Hamburg, in Deutschland und den deutschen Kolonien vertrieben.

Der Verkaufspreis für die Flasche (etwa 120 g Inhalt) ist mit 1 M. festgesetzt.

Es wird als ein Universal-Desinfektionsmittel empfohlen. Laut Angabe der Fabrikanten soll Cyllin 11mal so stark wie reine Karbolsäure, ferner ungiftig und nicht ätzend sein.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 78.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 87.

Cyllin ist eine dunkelbraune, in dünner Schicht klare, etwas dickfließende, nach Steinkohlenteeröl bzw. roher Karbolsäure riechende Flüssigkeit.

Mit Wasser gibt sie eine milchkaffeeähnliche Emulsion, welche beim Schütteln stark schäumt und gegen Lackmuspapier alkalisch reagiert.

Nach den verschiedenen Angaben der Fachliteratur soll Cyllin identisch sein mit Creolin Pearson, bekanntlich einer mit Hilfe von Harzseifen hergestellten Kresol- bzw. Teeröllösung.

Die von Fischer, Koske u. a. empfohlene Trennungsmethode von lysolartigen Stoffen durch Destillation im Dampfstrom (vgl. auch Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin 1905, 379) ist bei diesem Präparat mit Schwierigkeit verknüpft, weil die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe die Phenole nur schwer gänzlich abgeben. Es wurde daher zur Zerlegung nach Pfrenger (Arch. d. Pharm., 1890, 701), wie dieser sie für Creolin Pearson anwandte, geschritten.

Das Cyllin wurde in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit Wasser erschöpfend ausgeschüttelt. Aus der wässerigen Seifenlösung wurden nach Zersetzung mit Salzsäure die Harz- und eventuell Fettsäuren isoliert.

Zur Abscheidung der Phenole wurde die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe, Basen und Phenole, nach Entfernung des Äthers mehrmals mit Kalilauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Äther nimmt sodann die Phenole auf. Die Trennung der Basen von den Kohlenwasserstoffen erfolgte durch mehrmalige Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Aus diesen salzsauren Auszügen, sowie aus der von der Zersetzung der Seifen herrührenden Flüssigkeit wurden die Basen nach Übersättigung mit Alkali mittels Äther ausgeschüttelt.

Den Gehalt an Wasser bestimmten Pfrenger u. a. bisher aus der Differenz. Verf. bediente sich der elegant und bequem auszuführenden Methode von Marcusson (vgl. Holde, Schmiermittel, II. Aufl., S. 9), Destillation einer gewogenen Menge mit 100 ccm Xylol und Ablesen des am Grunde des Xyloldestillats im verjüngten Meßzylinder abgesetzten Wassers.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Spez. Gew.	1.042	
Phenole	35.05	Proz.
Kohlenwasserstoffe	29.37	„
Harz- und Fettsäuren	20.64	„
Wasser	10.78	„
Basen	2.39	„
Asche	0.67	„

Die abgeschiedenen Säuren hatten die Verseifungszahl 166.9, Molekulargewicht 336, sie waren braunrot, zähflüssig, fadenziehend und gaben sehr stark die Morawskische Reaktion auf Fichtenharz.

Aus dem Molekulargewicht und der Konsistenz dieser Säuren kann auf die Gegenwart von Fettsäuren neben Harzsäuren geschlossen werden.

Die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe waren dunkelbraun und schmierölartig, sie waren in kaltem Alkohol und nach Sulfonieren mit rauchender Schwefelsäure in Wasser klar löslich; sie entstammen demnach Steinkohlenteeröl.

Die Basen zeigten öligen Charakter, waren braungelb und rochen stark nach Pyridin. Die Asche bestand in der Hauptsache aus Natriumsalzen.

Das Cyllin ist demnach ein mit Hilfe von verseiften Fettsäuren (Oleïn) und Harzsäuren (eventuell auch rohem Harzöl) löslich gemachtes Steinkohlenteeröl bzw. Destillat desselben mit ungefähr 35 Proz. Phenolen.

Die Behauptung der Fabrikanten, Cyllin sei ungiftig und nicht ätzend, muß mit Rücksicht auf den Gehalt an Phenolen und Pydirinbasen als unzutreffend bezeichnet werden und muß in Anbetracht der sich in letzter Zeit außerordentlich häufenden Phenolvergiftungen gerügt werden.

56. Dr. A. Oetkers Salizyl.[1]

Von J. Kochs.

Das „Salizyl für die Küche" wird von Dr. A. Oetker in Bielefeld in den Handel gebracht, es ist in verklebten, gelben Papierbeuteln enthalten. Der Inhalt schwankt zwischen 13—14.5 g. Preis für das Paket 10 Pf.

Oetkers Salizyl ist ein mäßig lockeres, weißes Pulver, ohne Geruch, nach Salizylsäure und Zucker schmeckend.

Durch Ausschütteln einer wässerigen Lösung mit Äther wurden 43.94 Proz. Salizylsäure erhalten. Die Salizylsäure besaß den Schmp. 158° und entsprach den Anforderungen des D. A.-B.

Die Zuckerbestimmung in der restierenden wässerigen Lösung ergab 1.29 Proz. Invertzucker und 54.58 Proz. Rohrzucker.

Dr. A. Oetkers Salizyl für die Küche stellt somit eine Verreibung von ungefähr gleichen Teilen Salizylsäure und Zucker dar.

57. Dr. Zinssers Lysol-Pillen.[2]

Von J. Kochs.

„Dr. Zinssers Lysol-Pillen" befinden sich in den für Dragees jetzt vielfach benutzten zylindrischen Glasgefäßen mit Metallschraubdeckel. Die Gläser waren mit olivgrünem Etikett beklebt. Der Umhüllung war ein Prospekt in deutscher Sprache beigefügt. Nach diesem werden Dr. Zinssers Lysol-Pillen als „gänzlich unschädliches Mittel von hervorragender Wirkung bei Appetitlosigkeit und Verdauungsstörungen jeglicher Art" bezeichnet. Bei Blutarmut, Bleichsucht und auch bei Tuberkulose sollen sie mit Erfolg angewendet worden sein.

Die innerliche Darreichung von Lysol wurde vor etwa 15 Jahren zuerst von Dr. Vopelius-Degerloch empfohlen, und zwar hielt er die Anwendung bei Lungentuberkulose im vorgeschrittenen Stadium sowie bei Magenkarzinom für angezeigt (Münchener med. Wochenschr. 9, 416).

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 87.
[2] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 93.

Im allgemeinen stand man jedoch der innerlichen Darreichung von Lysol skeptisch gegenüber, so daß Vopelius' Vorschlag lange Zeit keinen Anklang finden konnte. Erst neuerdings hat Dr. F. Burger-Koburg die innere Anwendung wieder aufgenommen. Er will, ohne eine schädliche Wirkung auf Magen oder Nieren zu bemerken, Kindern von 2—4 Jahren Dosen von 0.75—1 g, älteren bis 2 g als „innerliches Antiseptikum" gegeben haben. Stets hatte sich dabei eine ganz bedeutende Steigung des Appetits bemerkbar gemacht.

Die Zusammensetzung der Pillen, wie sie Burger zuerst anwandte, war: Lysol 5 g, Succ. et Pulv. rad. Liquir. q. s. ut f. pil. Nr. 50. D. S. 1—2stündlich 1 Pille.

Dr. Zinssers Lysol-Pillen sollen laut Etikett folgendermaßen zusammengesetzt sein: Lysol $2^1/_2$, Ferrolaktat, Magnesia und Süßholz je 5 Teile.

Alleiniger Hersteller: Dr. G. Zinssers chemisches Laboratorium Köln-Ehrenfeld.

Preis der Flasche: 2 M.

Gebrauchsanweisung: Man nimmt stündlich 1—2 Pillen.

Die hier vorliegenden Gläser enthielten durchschnittlich etwa 90 dragierte Pillen von der Größe der bekannten überzuckerten Pil. Kreosoti. Neben Vanillin war ein äußerst schwacher Phenolgeruch zu bemerken.

Die Untersuchung ergab folgendes:

Die aus Zucker und einem Klebstoff bestehende Dragiermasse löste sich leicht in warmem Wasser von den Pillen ab, und zwar auf 100 Pillen (41 g) berechnet, etwa 17.7 g. Auch die dunkelfarbigen Pillen zerfielen bei weiterem Aufweichen in der Wärme.

Durch Ausschütteln der mit Wasser verdünnten und angesäuerten Pillenmasse mit Äther konnten zunächst Kresole und Fettsäuren ausgezogen werden. Die Trennung beider wurde durch Kochen mit Natriumkarbonatlösung bewirkt.

Gehalt an Fettsäuren 2.19 Proz. Diese waren hellgelb, bei 15° von gänseschmalzartiger Konsistenz, rochen nach Leinöl und hatten die Jodzahl 167. Es waren demnach die in der Kaliseife enthaltenen Leinölsäuren.

Die abgeschiedenen Kresole waren rötlich-braun und von dem charakteristischen Kresolgeruch. Sie gaben in wässeriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

Nach Filtrieren und Auswaschen der sauren Flüssigkeit wurden 9.4 Proz. pflanzlicher Stoffe erhalten, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus den Gewebetrümmern von Rad. Liquiritiae sowie aus etwas Lykopodium bestehend.

An Basen wurden festgestellt: $Fe_2O_3 = 0.4162$ g und Magnesiumoxyd 0.7884 g.

Das Eisen war ausschließlich als Oxydulverbindung vorhanden.

Zur qualitativen Prüfung auf Milchsäure wurde das Extrakt mit Bimssteinpulver zur Trockne verdampft, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und mit Äther mehrfach längere Zeit ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand ergab nach weiterer Reinigung beim Veraschen Karamelgeruch.

Aus obigen Befunden berechnen sich für 100 Pillen etwa:

Dragiermasse	17.70 g	= 43.2 Proz.
Süßholzpulver + Extraktivstoffe . .	16.43 „	= 40.1 „
Lysol	5.00 „	= 12.2 „
Ferr. lactic.	1.08 „	= 2.6 „
Magn. usta	0.79 „	= 1.9 „

58. Eusemin.[1]

Von J. Kochs.

Eusemin ist eine Kokaïn-Adrenalinlösung, welche als Anästhetikum zu subkutanen Injektionen Verwendung finden soll. Sie ist zu je etwa 1.5 ccm in kleinen zugeschmolzenen Phiolen aus hellbraunem Glase enthalten, und zwar sind je 12 dieser Gläschen in einen Karton verpackt. Laut Prospekt kommen auch Ampullen mit je 3 ccm Eusemin in den Handel. Jedem Karton ist eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben.

Generalvertrieb: Viktor Pappenheim & Co., Dental-Depot, Berlin NW. 7, Schadowstr. 4/5.

Preis pro Karton 4 Mark.

Eusemin ist eine klare, geruchlose, äußerst schwach rötlich schimmernde Flüssigkeit, weder alkalisch noch sauer reagierend.

Trockenrückstand bei 105° = 1.473 Proz.

Durch Ausschütteln der schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Äther wurden 0.678 Proz. Kokaïn erhalten. Dieses besaß den Schmp. etwa 98° und gab die vom Deutschen Arzneibuch vorgeschriebene Identitätsreaktion (Geruch nach Benzoëäther).

In der wässerigen Flüssigkeit waren noch geringe Mengen Natriumchlorid vorhanden, und zwar 0.694 Proz. Die Bestimmung des Chlors ergab 0.501 Proz. Cl, mithin war die Kokaïnbase an Salzsäure gebunden. 0.678 Proz. Kokaïn entsprechen 0.760 Proz. Cocaïn. hydrochloric.

0.760 Proz. Cocaïnum hydrochloricum + 0.694 Proz. Natriumchlorid = 1.454 Proz. (Gefunden 1.473 Proz.)

Da Adrenalin in kaltem Wasser nur schwer löslich ist, kommt es in Form von Salzen in den Handel, und zwar als sogenannte Stammlösungen in 1‰iger Verdünnung. Hauptsächlich sind es borsaure, salzsaure und zitronensaure Adrenalinlösungen. Nach H. Braun (Zentralblatt f. Chirurgie, 1903, 38) ist für Gewebsinjektionen die Anwendung von 1 mg Adrenalin, wie sie anfangs vorgeschlagen wurde, noch viel zu hoch. Er empfiehlt den zu verwendenden Lösungen nur Spuren von Adrenalin zuzusetzen, z. B. bei der Schleichschen Infiltrationsanästhesie auf 100 ccm nur 2—5 Tropfen Adrenalinsösung (1 : 1000).

Auch im Eusemin scheint das Adrenalin in diesen geringen, fast homöopathischen Mengen vorhanden zu sein. Die für diesen Körper angegebene Identitätsreaktion (smaragdgrüne Färbung einer sauren Lösung

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 91.

auf Zusatz von verdünnter Ferrichloridlösung, welche beim Hinzufügen von Alkali in Purpurrot übergeht) trat nicht ein. Wohl aber konnte eine sehr geringe Borsäurereaktion bemerkt werden.

59. Anticelta Tablets.[1]

Von **J. Kochs.**

Die Anticelta Tablets werden von der Anticelta Association, 62 Chancery Lane, London W. C. hergestellt. Sie kommen in buntbedruckten, ovalen, mit einem Papierstreifen verklebten Pastillenschachteln zu etwa 85 Tabletten à 0.52 g in den Handel.

Sie sind von gleichmäßig weißer Farbe, geruchlos und schmecken nach Natriumbikarbonat.

Laut Gebrauchsanweisung nimmt man nach jeder Mahlzeit 1—2 Tabletten, welche als ganz unschädlich garantiert werden. Außerdem sind in dem Prospekte (in französischer, deutscher und ungarischer Sprache) noch eine Anzahl Diätvorschriften angegeben und zum Schluß die Bemerkung: Falls wir nach einem Monate nichts von Ihnen gehört haben, halten wir es für das beste, Ihnen eine neue Portion zugehen zu lassen.

Die Tabletten lösen sich in Wasser bis auf einen geringen, anorganischen, in Säuren unlöslichen Rückstand; in der Lösung waren an anorganischen Bestandteilen außer Natrium und Kohlensäure nur Spuren Chlor auffindbar.

Durch Titration wurde der Gehalt an CO_3NaH zu 95.72 Proz. bestimmt.

Der unlösliche Rückstand betrug 3.08 Proz., er wurde mit Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen und bestand in der Hauptsache aus Kieselsäure und Magnesium mit Spuren Eisenoxyd, Tonerde und Calcium. Er war also als Magnesiumsilikat (Talkum) anzusprechen.

Wurde ein Tablette erhitzt, so trat durch Verkohlung organischer Substanz etwas Schwärzung ein. Eine quantitative N-Bestimmung ergab 0.205 Proz. Stickstoff = 1.28 Proz. Stickstoffsubstanz.

Beim Ausschütteln der zerriebenen Tabletten mit Alkohol oder Äther hinterblieben nur sehr geringe Spuren einer fettigen Substanz. Alkaloide oder Bitterstoffe waren in den Tabletten nicht nachweisbar.

Die wässerige Lösung blieb auch nach dem Filtrieren schwach getrübt, mit Gerbsäure entstand eine Fällung.

Nach den Vorschriften des D. A.-B. wurde mit einer filtrierten salzsauren Lösung aus 10 Tabletten und 5 g hartgekochtem Hühnereiweiß eine Verdauungsprobe vier Stunden hindurch angestellt. Von dem Eiweiß waren etwa 2 g in Lösung gegangen, die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und filtriert, im Filtrat konnte Pepton mittels der Biuretreaktion nachgewiesen werden. Gerbsäure und Phosphormolybdänsäure riefen starke Fällungen hervor.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905. Nr. 94.

Anticelta Tablets sind demnach als komprimierte Tabletten à 0.5 g aus Natriumbikarbonat mit etwa 1.25 Proz. eines Verdauungsferments anzusprechen; der Gehalt von 3 Proz. Magnesiumsilikat dürfte auf ein Einpudern der Preßstempel mit Talkum bei der Herstellung zurückzuführen sein.

60. Migraenol.[1]

Von J. Kochs.

Die Fabrik chemischer Präparate L. Stottmeister, Leipzig-Reudnitz 104, vertreibt neben einer Anzahl verschiedenartigster Mittel, wie Hämorrhoidensalbe, Bandwurmmittel, Isonin, Antifettin, Tafellikör für Impotente usw. auch den Kopf- und Zahnschmerzstiller Migraenol.

Migraenol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von hellbrauner Farbe; sie wird in den bekannten kleinen, in gedrechselten Holzbüchsen verpackten Fläschchen mit stäbchenartig ausgezogenem Glasstopfen, wie sie zu Salmiakgeist gegen Insektenstiche Verwendung finden, verkauft.

Preis für $^{1}/_{1}$ Glas 2 M., $^{1}/_{2}$ Glas 1.25 M., Nachfüllung 1 M.

Das Mittel soll nur äußerlich angewandt werden, indem man bei Kopfschmerzen Stirn oder Nacken damit bestreicht, resp. es durch die Nase einatmet.

Neben Essigäther waren Ammoniak, Menthol, Kampfer und einige ätherische Öle, wie Neroliöl, Zitronenöl, Nelkenöl und Bergamottöl bemerkbar.

Der Ammoniakgehalt wurde durch Titration zu 0.39 Proz. festgestellt.

Die Bestimmung des Menthols erfolgte durch Überführung in Mentholacetat und Verseifung mit alkoholischer Kalilauge (vgl. E. Schmidt, Pharm. Chemie, S. 1223), der Gehalt betrug annähernd 9 Proz.

Migraenol stellt demnach ein ähnliches Mittel dar wie Fenthozon, Rubitin oder Mentzlers Migrosine, im wesentlichen bestehend aus einer etwa 10prozentigen Auflösung von Menthol in Essigäther, der 4 Proz. Spiritus Dzondii, etwas Kampfer sowie wohlriechende ätherische Öle, wie Zitronenöl, Neroliöl, Nelkenöl und etwas Bergamottöl zugesetzt sind.

61. Kaiser-Natron.[2]

Von J. Kochs.

Das Untersuchungsobjekt befand sich in einem flachen, viereckigen Pappkarton von olivgrüner Farbe mit der Aufschrift: Rein wie der Urquell, Kaiser-Natron (feinstes doppeltkohlensaures Natron) für die Küche und zum medizinischen Gebrauch. Arnold Holste Wwe., Bielefeld, Fabrik chemischer Präparate.

In der Schachtel befanden sich neben einer Gebrauchsanweisung in Heftform (108 Rezepte enthaltend) und einem Blechlöffelchen etwa 100 g

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 95.
[2] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 95

eines weißen, krystallinischen Pulvers, das sich als doppeltkohlensaures Natrium erwies. Preis 25 Pf.

Die Untersuchung auf Reinheit beschränkte sich auf die vom D. A.-B. IV für Natrium bicarbonicum vorgeschriebenen Proben. Abgesehen von einer sehr geringen Opaleszenz mit Silbernitrat, wie sie jedoch das D. A.-B. IV gestattet, erwies sich das Präparat als frei von Verunreinigungen. Kaiser-Natron unterscheidet sich demnach in nichts von dem in jeder Apotheke vorrätigen offizinellen Natriumbikarbonat.

62. Antidiabetikum Stock.[1]

Von **J. Kochs.**

Antidiabetikum Stock wird von der Chemischen Fabrik Wilhelm M. Stock-Düsseldorf hergestellt und als ein spezifisches Heilmittel gegen Diabetes mellitus bezeichnet.

Es kommt in flachen, achteckigen, braunen Flaschen von 250 ccm Inhalt in den Handel. Preis pro Flasche 5 M.

An Drucksachen sind dem Mittel beigegeben: ein Attest und Analyse des vereidigten Chemikers Dr. F. Ewers-Düsseldorf, ein kurzer Überblick über die Pathologie und Therapie des Diabetes mellitus und endlich eine Anleitung zur Ausführung der Zuckerbestimmung im Harn zum Gebrauch für Diabetiker.

Der Gebrauchsanweisung gemäß ist das Mittel in heißem Wasser „als Tee" zu nehmen. Nach Angabe des Fabrikanten soll Antidiabetikum Stock ein wässeriges Fluidextrakt von Senecio Fuchsii Gm. sein und außerdem noch 0.2 Proz. Salizylsäure, 0.02 Proz. Trypsin und 2 Proz. Alkalien enthalten.

Bekanntlich ist die Zahl der gegen die Zuckerkrankheit empfohlenen Medikamente eine sehr große und ihr therapeutischer Wert teilweise recht fragwürdig. Erst in neuester Zeit hat es Dr. H. Fleischer unternommen, in einer umfangreichen Studie die Wirkung dieser Mittel kritisch zu beleuchten (vgl. Therapeutische Monatshefte, Oktoberheft). Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen steht er den modernen Spezialpräparaten recht reserviert, z. T. direkt ablehnend gegenüber. Das vorliegende Präparat ist von ihm nicht auf seinen Wert geprüft worden, jedoch ein anderes Mittel, welches neben weiteren Bestandteilen ebenfalls einen Auszug von Senecio enthalten soll, das Senval.

Man ist jetzt vielfach der Ansicht, daß der normale Organismus eine fermentative Spaltung des Zuckers vor seiner Verbrennung bewirkt, und daß eben dieses Ferment dem diabetischen Organismus fehlt und darauf die diabetische Störung des Stoffwechsels beruht. Nach Angabe des Fabrikanten soll dem Antidiabetikum fluidum diese gleichsam fermentative Wirkung zukommen.

Die Untersuchung des Antidiabetikum Stock ergab: Graubraune, stark trübe Flüssigkeit von angenehm krautigem Geruch und adstringierendem Geschmack.

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 95.

Reaktion	sauer
Spez. Gewicht bei 15°	1.016
Alkohol / Zucker, Stärke	fehlen
Extrakt	3.17 Proz.
Asche	1.00 „
Salizylsäure	0.07 „
Gerbstoff (eisengrünend)	0.26 „
Schleimartige Stoffe etwa	0.42 „
Durch Alkohol fällbare Stoffe	1.23 „

Die Asche bestand in der Hauptsache aus Karbonaten und Phosphaten des Calcium, Magnesium und Kalium.

Eine Untersuchung auf Alkaloide verlief negativ. Die Bestimmung des Gerbstoffes erfolgte gewichtsanalytisch nach v. Schröder. Die Schleimstoffe wurden durch Verzuckerung mittels Salzsäure unter Druck und Bestimmung des Zuckers ermittelt (vgl. König, Nahrungs- und Genußmittel II, 162).

Da nach Angabe des Fabrikanten dem Präparat auch Trypsin zugesetzt sein soll, wurden die mit Alkohol fällbaren Stoffe vollständig abgeschieden und ein grauweißes Pulver (1.23 Proz.) erhalten, in dem neben Trypsin auch andere etwa vorhandene Fermente enthalten sein mußten. Stärkekleister wurde von diesen Stoffen nach zweitägiger Einwirkung bei 40° selbst nicht in Spuren verzuckert.

Des weiteren fand auch eine Abnahme von Zucker in einer Lösung, die mit den erwähnten Stoffen einige Stunden angesetzt war, nicht statt.

Ferner wurde versucht, Fermente mittels frischer alkoholischer Guajakharzlösung und Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, einer Reaktion, die bekanntlich noch sehr kleine Mengen wirksamer Substanzen durch intensive Blaufärbung anzeigt (vgl. Effront-Bücheler, Die Diastasen, S. 19). Eine Blaufärbung trat jedoch nicht ein.

---

63. Electricum.[1]

Von J. Kochs.

Electricum, „äther. Kiefernadel-Waldwollöl, ein reines unschädliches Naturprodukt von starker, durchgreifender Wirkung", wird von der Firma Otto Reichel, Berlin SO., als wirksames, äußerliches Mittel gegen Rheumatismus, Gliederreißen, Gicht, Lähmung, Ischias (Hüftweh), Kreuz- und Rückenschmerzen, Nervenschmerzen, Geschwulst etc. in den Handel gebracht. Preis der 100 ccm-Flasche 1 M., größere Packung 2 M., überzeugungshalber Versuchsflasche 60 Pf.

Laut Prospekt soll Reichels Electricum ein aus frischsaftigen Kiefernadeln hochalpiner Lage Tirols gewonnenes, heilkräftiges Öl und das erfolgreichste und beliebteste ärztlich verordnete äußerliche Mittel sein.

Die Untersuchung des Präparates ergab folgendes:

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 97.

Wasserhelle, leichtfließende, flüchtige Flüssigkeit von dem angenehmen Geruche der ätherischen „Fichtennadelöle".

Spezifisches Gewicht bei 15° . . .	0.881
Drehungsvermögen (α_D bei 15° im 100 mm-Rohr)	— 16° 15′
Mischbarkeit mit 90prozent. Alkohol:	klar mischbar
Fraktionierte Destilation:	
Siedebeginn	zirka 150° C
bis 160° C	53.8 Vol.-Proz.
„ 170° „	32.0 „
„ 225° „	11.4 „
über 225° „	2.8 „
Verseifungszahl des Rohöles . . .	27.7
„ des acetylierten Öles	56.4

Das Drehungsvermögen der ersten beiden Fraktionen stimmte mit dem des Öles fast überein, — 16° 25′ bzw. — 16° 30′.

Den Verseifungszahlen entspricht ein Gehalt von 9.98 Proz. freien Alkohols und 9.76 Proz. Ester (berechnet als Bornylacetat).

Nach obigen Befunden besitzt die untersuchte Probe die Eigenschaften eines Fichtennadelöles bzw. eines Gemisches verschiedener Öle der Koniferengruppe. Deutsches Kiefernadelöl zeigt $\alpha_D = + 7$ bis $+ 10°$, dürfte also für sich allein nicht in Betracht kommen. Ein größerer Zusatz von gereinigtem Terpentinöl ist nicht anzunehmen.

---

64. Reichels Wacholderextrakt. [1]

Von J. Kochs.

Dieses Präparat wird ebenso, wie das „Electricum", von der Firma Otto Reichel, Berlin SO., Eisenbahnstraße 4, unter umfangreicher und geschickt ausgeführter Reklame vertrieben.

Laut dem der Flasche beigefügten Prospekt hat sich der Wacholderextrakt, Marke Medico, „aufs glänzendste" bei den verschiedenartigsten Leiden bewährt. Vor Fälschungen sei gewarnt! Preis der Originalflasche 0.75, 1.50, 2.50 und 6 M.

Das Präparat befand sich in einer flachviereckigen 400 ccm-Flasche; hinsichtlich Farbe, Geschmack, Geruch und Konsistenz entsprach es dem Wacholdermus des D. A.-B. IV. In gleichen Teilen Wasser war es trübe löslich.

Die weitere Untersuchung des Präparates ergab:

	Wacholderextrakt „Marke Medico"	Grenzwerte nach K. Dieterich [2]
Wasser (bzw. bei 100° flüchtige Bestandteile) . . .	19.74	22.5—25.9
Asche	6.84	3.8— 4.6
Darin Alkalität (berechnet als CO_3K_2)	33.70	46.6—56.1
Zucker (berechnet als Invertzucker)	44.70	60.7—64.8

Rohrzucker war nicht vorhanden.

Die von K. Dieterich vorgeschlagene Methode zur Wasserbestimmung, 2 g in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz bei 100° zu

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 99.
[2]) Helfenberger Annalen 1897, 279 u. 387.

trocknen, erscheint mir sehr zeitraubend. Bei derartigen zuckerreichen Extrakten kommt man unter Zuhilfenahme von ausgeglühtem Sande schneller zum Ziele. Natürlich muß dann die Aschenbestimmung gesondert ausgeführt werden.

Die Untersuchung auf Schwermetalle — es wurde eine größere Menge des Extraktes verascht — ergab die Anwesenheit von Kupfer, und zwar 0.0014 Proz. Cu. Die untersuchte Probe Wacholderextrakt, Marke Medico, ist somit dem Wacholdermus des D. A.-B. IV nicht als gleichwertig zu erachten, auch besitzt sie nicht die von K. Dieterich vorgeschlagene Beschaffenheit.

65. Körbers Heilpräparat für Lungentuberkulose.[1]

Von J. Kochs.

Das Mittel wird von Stephan Körber, Naturheilkundiger und „Erfinder des Heilmittels einer bisher weder bekannten noch existierenden Heilkraft gegen obige Krankheit", vertrieben und mit „bescheidener Nutznießung", wie es im Prospekt heißt, verkauft; zwei Gläser voll, je $^1/_2$ Pfd. haltend, kosten billigst berechnet 12 Mark und reichen bei vorschriftsmäßiger Anwendung — 3mal täglich einen Kaffeelöffel — etwa 14 Tage.

Das Präparat befand sich in einem sogenannten „Honigglas". Es stellte eine schwarzgraue, körnige, latwergenartige Masse dar von eigentümlichem, etwas an Holzteer und ranziges Fett erinnerndem Geruche. Die Geschmacksprobe ließ neben den erwähnten Stoffen noch Zucker erkennen. In Wasser löste sich das Präparat nicht völlig auf, die wässerige bräunlichgelbe Lösung reagierte etwas sauer; wurde diese mit Äther ausgeschüttelt, so setzte sich zunächst ein grobkörniger schwarzer Bodensatz ab. Außerdem konnten noch an der Oberfläche schwimmende pflanzliche Zelltrümmer durch Filtration abgeschieden werden. Beim Aufkochen des Filtrates wurden grauweiße Flocken abgeschieden.

Die nähere Untersuchung ergab:

Wasser	25.85	Proz.
Ätherextrakt	22.40	„
Invertzucker	34.35	„
Rohrzucker	2.04	„
Asche	0.63	„
Schwarzer Bodensatz	2.85	„
Unlösliche Gewebetrümmer	1.19	„
Durch Erhitzen des wässerigen Filtrates abgeschieden	1.17	„
Extraktivstoffe (aus der Differenz berechnet)	9.52	„

Das Ätherextrakt roch etwas nach Holzteer und nach ranzigem Fett, die Farbe war dunkler als Butterfett. Säurezahl 9.4, Verseifungszahl 233, Reichert-Meißlsche Zahl 30.9. Die bei der Destillation der Reichert-Meißlschen Zahl verbleibende saure Flüssigkeit war hellbraun gefärbt, sie wurde neutralisiert, filtriert und mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Es entstand eine schmutziggrüne Färbung. Das Äther-

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 1.

extrakt ist als ein etwas Holzteer enthaltendes Butterfett anzusprechen.

Die mikroskopische Untersuchung der spezifisch leichteren Substanzen ergab hauptsächlich Gewebetrümmer des Blattes, sowie feine gelbbraune amorphe Teilchen, die sich in Natronlauge mit braunroter Farbe lösten. Sehr vereinzelt wurden einige Pollenkörner gefunden, und zwar von ähnlicher Form, wie die von Centaurea, Trifolium und Lupinus.[1])

Der schwarze, körnige, aus amorphen glänzenden Teilchen bebestehende Niederschlag war an den Zähnen schwach klebend und schmeckte schwach adstringierend. In Wasser, Alkohol, Säuren war er fast unlöslich, in Ätzalkalien leicht löslich, beim Übersättigen mit Säuren wurde der Stoff in rotbraunen Flocken wieder abgeschieden. Aus diesem Niederschlag ließen sich vereinzelte, sehr dünne, weiße Splitterchen herauslesen, die ihrer Struktur nach dem Holzgewebe angehörten. Eine genauere mikroskopische Untersuchung stellte in ihnen die Gegenwart von sogenannten „Krystallkammerzellen" fest, wie sie für die „Leguminosae" eigentümlich sind.

Die beim Erhitzen der wässerigen Lösung abgeschiedenen flockigen Eiweißstoffe wurden durch die Biuretreaktion als solche identifiziert. Das Filtrat davon ergab mit Alkohol eine Fällung aus Pflanzengummi und Dextrin bestehend (Fällbarkeit mit Bleiessig aus wässeriger Lösung einerseits und aus ammoniakalischer Lösung andrerseits). Das Filtrat von der Alkoholfällung wurde auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung intensiv grünbraun gefärbt, mit Natronlauge versetzt ging diese Färbung in Rot über. Aus dieser Reaktion, dem Verhalten des schwarzen körnigen Pulvers und aus der Gegenwart der Krystallkammerzellen wurde auf Katechu geschlossen. Als Gegenprobe wurde aus einer größeren Menge Katechu das in Wasser Unlösliche abgeschieden. Dieses verhielt sich, wie oben beschrieben, auch konnten gleichfalls Splitterchen mit Krystallkammerzellen isoliert werden.

Gutes Katechu soll höchstens 15 Proz. Unlösliches enthalten. Das Verhältnis von Extraktivstoffen (inkl. Dextrine) zu dem in Wasser unlöslichen schwarzen Niederschlag verhält sich jedoch in der Probe wie 10:3. Es scheint mithin ein minderwertiges Katechu Verwendung gefunden zu haben.

Die leichteren Gewebetrümmer können entweder aus dem Katechu stammen, oder dem Präparat für sich als Blattpulver zugesetzt sein. Invertzucker, Rohrzucker, Eiweißstoffe und Pollen lassen auf Honig schließen.

Körbers Heilpräparat für Lungentuberkulose dürfte demnach aus Butterfett und Honig sowie etwas Katechu und Teerwasser bestehen.

---

66. Steges Kräuterwein.[2])

Von J. Kochs.

Das Präparat befand sich in einer braunen Weißweinflasche und war folgendermaßen signiert: „Steges Kräuterwein (Wein-Destillat), ist

[1]) Vgl. Forschungsberichte 1895, S. 4.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 6.

kein Arzneimittel und darf nicht als solches angeboten werden. Reguliert die Tätigkeit der Verdauungsorgane." Auf dem Etikett waren noch das Ehrenkreuz und mehrere goldene Medaillen der Allgemeinen Ausstellung für Nahrungs- und Genußmittel Hamburg-Altona 1902 sowie der Ausstellung für volksverständliche Hygiene Hannover 1902 abgebildet.

Der Inhalt der Flasche bestand neben dem flüssigen Anteil aus einer beträchtlichen Menge zerschnittener Pflanzenteile, und zwar betrugen diese nach dem Abpressen etwa 83 g neben 455 g Flüssigkeit. Durch Auslesen und mikroskopische Untersuchung wurde festgestellt, daß diese Preßrückstände ausschließlich Wurzelteile enthielten, wie Rhiz. Calami, Rhiz. Zingiberis, Rhiz. Curcumae, ferner verschiedene Umbelliferenwurzeln wie Rad. Angelicae und endlich etwas Rad. Valerianae. Rad. Rhei wurde nicht gefunden.

Die filtrierte Flüssigkeit war von dunkelgoldgelber Farbe, hatte den kräftigen Geruch eines weinigen Auszuges obiger Drogen und schmeckte stark bitter wie Aloë.

Spez. Gew.	1.0196
In 100 ccm waren enthalten Gramm:	
Alkohol	5.890
Extrakt	7.602
Zucker (berechnet als Dextrose)	2.270
Gesamtsäuren	0.593
Flüchtige Säuren	0.083
Asche	0.522
Rohrzucker	nicht vorhanden
Freie Mineralsäuren (HCl)	nicht vorhanden

Der Auszug gab starke Reaktionen nach Bornträger (Methyloxyanthrachinonreaktion), Hirschsohn und Heuberger, die bekanntlich Aloë, Rhabarber, Frangula anzeigen. Chrysophansäure konnte nicht isoliert werden. Steges Kräuterwein besteht somit aus einem nicht abgepreßten Auszug eines Weißweines mit verschiedenen Wurzeldrogen wie Kalmus, Ingwer, Kurkuma, Angelika, Baldrian und Aloë. Mit dem Ausdruck „Weindestillat" ist wahrscheinlich die im Volksmunde für derartige Auszüge gebräuchliche Bezeichnung „kalte Destillation" gemeint. Das Präparat dürfte wohl nicht als ein weinartiges Getränk, sondern eher als ein Arzneimittel anzusehen sein.

---

67. Hébesin.[1]

Von J. Kochs.

Hébesin wird von der Fabrik und dem Versandhaus für Artikel zur Körperpflege, E. A. Weidemann in Liebenburg, Hannover, hergestellt und als ein Verjüngungs- und Verschönerungsmittel allerersten Ranges bezeichnet, da es den Teint jugendlich frisch und vornehm erscheinen läßt. Im besonderen soll es dazu dienen, Falten und Runzeln des Gesichts und der Hände zu entfernen. Laut Gebrauchsanweisung wird

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 6.

ein Kaffeelöffel voll des Mittels mit einem Weinglase Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit gut umgeschüttelt mittels Schwämmchen auf die Haut aufgetragen und dort eintrocknen gelassen. Bei älteren Personen kann es auch unverdünnt angewandt werden.

Hébesin ist mithin ein Kosmetikum, die Aufmachung ist dementsprechend eine elegante, Preis der Originalflasche (etwa 45 g) in Karton mit Holzstäbchen 3 M. Wie aus den Gutachten der Professoren Dr. Hilger und Dr. Wittstein in München hervorgeht, ist das Präparat frei von scharfwirkenden, gesetzlich verbotenen Substanzen, es erscheint geeignet, eine konservierende Wirkung auf die menschliche Haut auszuüben.

Hébesin ist eine fast weiße, halbflüssige, etwas körnige Paste, die angenehm nach Rosenöl riecht und säuerlich-adstringierend schmeckt. Beim Verreiben auf der Haut war ein feines Krystallmehl bemerkbar. Die Substanz war in Wasser nicht völlig löslich, der Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, er gab die Biuretreaktion. In der wässerigen Lösung wurden nachgewiesen: Tonerde, etwas Magnesia, Kalium, Schwefelsäure und Weinsäure. Ferner wurden geringe Mengen Fett, Glyzerin und eine Fehlingsche Lösung reduzierende Zuckerart festgestellt.

Die quantitative Bestimmung ergab:

Wasser und bei 105° flüchtige Stoffe	75.49	Proz.
Stickstoffsubstanz	12.24	„
Kalialaun (wasserfrei)	8.61	„
Weinstein	1.83	„
Magnesia	0.20	„
Fett	0.98	„

Hébesin ist demnach eine Paste, die in der Hauptsache aus etwa 68 Proz. Rosenwasser, 12 Proz. Eiweiß (vermutlich Kaseïn), 16 Proz. Alaun, 2 Proz. Weinstein und etwas Magnesia besteht.

68. Thymidol.[1]

Von J. Kochs.

Von der Firma Hesse & Goldstaub, Laboratorium für zahnärztliche Präparate, Hamburg, wird unter dem Namen „Thymidol" (gesetzlich geschützt) eine Kokaïn enthaltende Injektion als Lokalanästhetikum in den Handel gebracht. Gebrauchsanweisung für eine Extraktion: $^1/_2$—1 ccm.

Die sterilisierte, wasserhelle Flüssigkeit war in einem etwa 30 ccm fassenden Injektionsglase enthalten. Preis 1.50 M. Der Gehalt der wässerigen, mit etwas Glyzerin versetzten Lösung an Cocaïn. mur. betrug 0.338 Proz.

69. Dr. med. Lausers Magenpulver.[2]

Von J. Kochs.

Laut beigefügtem Prospekt erfolgt der Vertrieb dieses unter der Aufsicht des praktischen Arztes Dr. med. Lauser hergestellten Präparates

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 6.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 9.

durch die Versand-Apotheke des chemischen Laboratoriums Th. Lauser in Regensburg. Verkaufspreis pro Schachtel 1, 2 und 3 M.

Dr. med. Lausers Magenpulver soll das beste Mittel bei sämtlichen Magen- und Darmkrankheiten sein; es ist, in Wasser gelöst, viermal täglich ein Teelöffel voll zu nehmen.

Das Mittel befand sich in runden, mit Papierstreifen verklebten Pulver-Falzschachteln, war von grauer Farbe und voluminös, schmeckte salzig und roch schwach nach Ingwer. Inhalt rund 25 g.

Die qualitative Untersuchung ergab: Calcium, Magnesium, Natrium, etwas Wismut, ferner Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor, außerdem Holzkohle, Rhiz. Zingiberis und Gummi arabicum-Pulver. Um letzteres nachzuweisen, wurde ein wässeriger Auszug kalt hergestellt, dieser mit verdünnter Salzsäure 3 Stunden unter Druck erhitzt und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Fehlingscher Lösung geprüft.

Gewichtsanalytisch wurden ermittelt:

Wismutoxyd	0.35	Proz.
Eisenoxyd (mit wenig Tonerde)	0.87	„
Calciumoxyd	12.53	„
Magnesiumoxyd	8.93	„
Kohlensäure	30.02	„
Schwefelsäure (SO_3)	9.04	„
Chlor	0.29	„
Trockenverlust bei 105°	12.01	„
In Säuren Unlösliches	6.43	„
Gummi arabicum, berechnet als $C_6H_{10}O_5$	0.81	„
Alkoholisches Extrakt	0.16	„

Laut der auf den Schachteln angegebenen Zusammenstellung soll das Pulver 2.44 Proz. Castoreum sibiric. enthalten. Bei der mikroskopischen Untersuchung, besonders des „Rückstandes" konnte Castoreum nicht gefunden werden. Neben vereinzelten Pflanzengewebstrümmern war ausschließlich Kohlepulver zu sehen. Bibergeil dürfte demnach, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen vorhanden sein. Ingwerwurzel besitzt im Durchschnitt nach König 5.18 Proz. alkoholisches Extrakt, die gefundenen 0.16 Proz. entsprechen demnach 3.09 Proz. Rhiz. Zingiberis.

Aus den quantitativen Bestimmungen kann auf folgende Zusammensetzung des Pulvers geschlossen werden: Natrium bicarbonicum 23.62 Proz., Natrium sulfuricum sicc. 18.08 Proz., Magnesium carbonicum 22.25 Proz., Calcium carbonic. praecip. 22.38 Proz., Carb. Ligni pulv. 3.34 Proz., Rhiz. Zingiberis pulv. 3.09 Proz., Gummi arabic. pulv. etwa 0.81 Proz., Bismutum subnitricum 0.42 Proz., Natrium chloratum 0.48 Proz., Wasser 4.15 Proz. (wahrscheinlich als Krystallwasser vorhanden), Eisenoxyd und wenig Tonerde 0.87 Proz. (Verunreinigung?). Dieser Befund weicht wesentlich von der Angabe des Fabrikanten ab, welche in Prozente umgerechnet folgendermaßen lautet: Natrium bicarbonicum 30.49 Proz., Natrium sulfur. 7.62 Proz., Magn. carb. 11.43 Proz., Calc. carb. 7.62 Proz., Carb. Tiliae subt. pulv. 7.62 Proz., Rhiz. Zingiberis

3.81 Proz., Gummi arabic. 7.62 Proz., Castor. sibiric. 2.44 Proz., Bismut. subnitric. 15.24 Proz., Natr. chlor. 6.10 Proz.

---

70. Dr. Lausers Hustentropfen.[1)]

Von J. Kochs.

Dem Pharmazeutischen Institut wurden mehrere Flaschen Dr. Lausers Hustentropfen zur Untersuchung übersandt. Die Tropfen befanden sich in flachen, achteckigen Flaschen von 20 g Inhalt, die Korken waren mit einer bedruckten Siegelmarke verklebt. Das Etikett enthielt außer der Bezeichnung Dr. Lausers Hustentropfen noch ein Faksimile des Namenszuges, ferner einen Stempelaufdruck „Destillat“ und auf der Rückseite die Gebrauchsanweisung.

Die Flaschen sind in weiße Faltkartons verpackt, auf denen neben der Bezeichnung und der Ankündigung der Krankheiten, gegen die das Mittel wirksam sein soll, noch der Vermerk angebracht ist: „Die Herstellung der Hustentropfen geschieht unter ärztlicher Aufsicht.“

Nach einer früheren Angabe sollen die Tropfen folgende Bestandteile enthalten: Ol. Anisi gtts. 5, Infus. fol. Senegae (8.0 : 100) 3.0, Tinct. Arnicae 3.0, Succ. Liquirit. 3.0, Tinct. Pimpinell. 3.0, Camphor. 0.07.

Das Mittel stellte eine trübe, schwarzbraune Flüssigkeit dar vom spezifischen Gewichte 1.026. Geruch und Geschmack ließ Anethol und Lakritzensaft erkennen, auch konnte der eigentümliche, kratzende Nachgeschmack der Senegawurzel bemerkt werden. Die Tropfen reagierten sehr schwach alkalisch, beim Erwärmen wurde darübergehaltenes Lackmuspapier etwas gebläut, stärker nach vorherigem Zusatz von Natronlauge.

Die genauere Untersuchung ergab:

In 100 ccm sind enthalten:

Alkohol	3.35 g
Extrakt	10.01 „
Asche	0.82 „
Chlor	0.30 „
Ammoniak, frei	0.04 „
Ammoniak, gebunden	0.15 „
Glycyrrhizin	1.30 „

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß die oben angeführte Zusammensetzung für die hier untersuchten Proben nicht zutrifft. Bei dem geringen Gehalt an Alkohol können die Tropfen nicht 50 Proz. Tinkturen enthalten, vielmehr kann aus dem Gehalt an freiem Ammoniak geschlossen werden, daß der Alkohol teilweise als Liquor Ammonii anisatus zugesetzt wurde.

Nach Langbeck, Reuter u. a. ist in der Senegawurzel Gaultheriaöl vorhanden, welches durch Zersetzung des Senegin entstanden sein soll.

[1)] Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 9.

Es wurde nun versucht, zur Identifizierung der Senegawurzel neben der Geschmacksprobe noch den Nachweis des Gaultheriaöls zu erbringen. Eine größere Portion der Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht, erwärmt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde abdestilliert und der Rückstand geprüft. Mit Eisenchlorid entstand eine sehr schwache Violettfärbung, mit Millons Reagens eine deutliche Rotfärbung.

Lausers Hustentropfen dürften in der Hauptsache aus einer wässerigen Lösung von Süßholzsaft, einer Abkochung der Senegawurzel (Inf. fol. Senegae dürfte ein Druckfehler sein), aus etwas Liqu. Ammon. anisatus und wenig Salmiak bestehen.

Die Bezeichnung „Destillat“ für ein derartiges Produkt besteht natürlich zu Unrecht.

---

71. Perox o cop.[1]

Von J. Kochs.

Unter der Bezeichnung Perox o cop wird von der Firma A. Dehlsen, Chem. Laboratorium in Itzehoe, ein Bandwurmmittel in den Handel gebracht. Dieses Präparat wurde dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin von der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereines zur Untersuchung in Originalpackung übermittelt.

Das Mittel bestand aus 15 abgeteilten Pulvern, die in einem länglichen Pulverkästchen enthalten waren. Die Aufschrift lautete: „Perox o cop, Bandwurmmittel, ist ein durchaus sicher und ohne Nebenerscheinungen wirkendes Mittel und aus diesem Grunde laut Kaiserl. Verordnung vom 2. Oktober 1901 dem freien Verkehr überlassen. Man nehme täglich 2mal, am besten mit dem Essen, je 1/2 Pulver (Kindern gebe man nur 1/4 Pulver), sorge dann für guten, leichten Stuhlgang, und zwar indem man morgens vor dem Kaffeetrinken 1/2 Teelöffel ungarisches Salz nimmt und das Einnehmen solange fortsetzt, bis sämtliche 15 Pulver verbraucht sind. Die Pulver werden dem Patienten in irgend einer Speise beigebracht, was auch ohne dessen Wissen geschehen kann.“

Weiterhin werden auf einem besonderen den Pulvern beigegebenen Zettel noch folgende Aufklärungen gegeben: „Wenn nun sämtliche Pulver verbraucht sind und man sich fragt, ob man noch einen Bandwurm hat, so wird man zu dem Resultat kommen, daß man keinen Bandwurm mehr hat, denn die durch einen solchen entstandenen Beschwerden sind seit einiger Zeit verschwunden. Zu vermeiden sind während der Kur nur fette und saure oder viel Säure im Magen erzeugende Speisen, z. B. Süßigkeiten.“ Preis 1.50 M. Ungarisches Salz à Karton 50 Pf.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 9.

Außerdem war dem Mittel noch eine kleine Broschüre, betitelt „Die Wurmkrankheit. Nach fachwissenschaftlichen Schriften der ersten Professoren ausgearbeitet von Ad. Dehlsen", beigefügt.

Jedes Pulver wog 0.12 g. Sie waren von schwarzer Farbe, geschmack- und geruchlos. Eine nähere Untersuchung ergab, daß sie ausschließlich aus Cuprum oxydatum nigrum bestanden, Verunreinigungen wie Fremdmetalle, Schwefelsäure oder Salpetersäure waren nicht vorhanden.

Die Anwendung des Kupferoxyds als Bandwurmmittel ist bekannt und wurde besonders von Hager warm empfohlen. Doch ist dabei Hauptbedingung, daß saure Speisen vermieden werden. Nach Abteilung 3 des Giftgesetzes ist die Abgabe von Kupferverbindungen nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen (vgl. § 12 des Giftgesetzes vom 29. November 1904) gestattet, in der vorliegenden Form und für den gedachten Zweck meines Erachtens aber nicht zulässig.

VI.

Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, technischen und Produkten aus den Kolonien.



Einleitender Bericht über die Tätigkeit der nahrungsmittelchemischen und kolonialchemischen Abteilung.

Von G. Fendler.

Die Tätigkeit der nahrungsmittelchemischen und kolonialchemischen Abteilung war auch in diesem Berichtsjahre eine recht lebhafte und vielseitige; sie erstreckte sich auf zahlreiche Gebiete der angewandten Chemie. Somit war den in der Abteilung tätigen Praktikanten, deren Anzahl besonders im letzten Semester eine verhältnismäßig große war, Gelegenheit geboten, ihre Kenntnisse nicht nur an mannigfachen Aufgaben aus dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie, sondern auch an der Hand von Beispielen aus anderen Zweigen der angewandten Chemie zu bereichern. Es wurden wiederum im Auftrage polizeilicher und gerichtlicher Behörden, des Patentamtes, des kolonialwirtschaftlichen Komitees, der botanischen Zentralstelle, des landwirtschaftlich-biologischen Instituts zu Amani und von Privaten vielfach Untersuchungen ausgeführt und eine Reihe von Gutachten erstattet.

Eine Anzahl der verschiedensten Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände, welche polizeilicherseits in den Gemeinden Steglitz und Strausberg angekauft waren, wurden der Abteilung zur Begutachtung eingeliefert. Die Anzahl der Beanstandungen war in diesem Jahr eine verhältnismäßig geringe, aus Gründen, die ich in meinem letzten Jahresbericht erörtert habe.

Es wurden untersucht: Butter, Margarine, Rinderfett, Speck, Pflanzenfett, Milch, Schabefleisch, Hackfleisch, Wurst, Corned beef, Weizenmehl, Roggenmehl, Graupen, Brot, Pfefferkuchen, Konditorwaren, Kakao, Bier, Wein, Obstwein, Honig, Sirup, gedörrte Aprikosen, Backobst, Ringäpfel, eingemachte Birnen, eingemachte Pflaumen, eingemachte Preißelbeeren, Himbeersaft, Zitronensaft, Brauselimonaden, Selterswasser, Hefe, Essig, Gewürze, Salz, Tuschkästen, Spielzeug, Badewässer, Abwässer.

Milch war gewässert.

Schabefleisch enthielt Präservesalz.

Graupen besaßen einen Überzug von 0.41 Proz. Talkum.

Ein als „Kakao" verkauftes Produkt erwies sich als ein Gemisch von Kakao mit Zucker und Weizenmehl. Es enthielt:

Feuchtigkeit	3.05 Proz.
Mineralbestandteile	1.20 „
Fett	5.35 „
Rohrzucker	63.1 „

Der Gehalt gedörrter Aprikosen an schwefeliger Säure bewegte sich in den nach dem Ministerialerlaß vom 12. Januar 1904 zulässigen Grenzen.

Ein „Malzkraftbier" ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Spezifisches Gewicht (15° C) 1.0158.

In 100 g des Bieres sind enthalten:

Extrakt . . . . 4.32 g
Alkohol . . . . 0.57 „

Es beträgt mithin:

Der ursprüngliche Extraktgehalt der Würze . . . 5.41
Der wirkliche Vergärungsgrad 20.1

Das Bier wurde beanstandet. Das gerichtliche Verfahren gegen den Brauer endete mit dessen Verurteilung.

Analysen von Medizinal-Ungar- und Sherry-Weinen wurden wiederum mehrfach, meist im Auftrage der Handelsgesellschaft deutscher Apotheker ausgeführt.

Der Gehalt der Sherryweine an Schwefelsäure war auch dieses Jahr öfters höher, als das Arzneibuch für das Deutsche Reich zuläßt. Die untersuchten Weine enthielten:

g Alkohol in 100 ccm: 14.87—15.83
g Extrakt in 100 ccm: 5.56—7.52
g Kaliumsulfat in 100 ccm: 0.1789—0.2565

Einige Medizinal-Ungarweine hatten folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4
Spezifisches Gewicht bei 15° C .	1.0678	1.0672	1.0649	1.0677
Der Wein enthält in 100 ccm:				
Alkohol g	10.96	9.85	11.42	11.19
Extrakt g	22.20	21.65	21.59	22.25
Invertzucker g	17.63	17.80	17.68	18.33
Rohrzucker g	—	—	—	—
Zuckerfreier Extrakt g . . .	4.57	3.85	3.91	3.92
Freie Säure (als Weinsäure) g .	0.7360	0.7500	0.6262	0.8150
Mineralstoffe g	0.4104	0.3904	0.4656	0.3752
Phosphorsäure (P_2O_5) g . . .	0.0862	0.0714	0.0607	0.0691
Optisches Drehungsvermögen des Weines im 100 mm Rohr . . .	— 5.75°	— 5.80°	— 5.60°	— 4.80°
Spezifisches Drehungsvermögen des Zuckers	— 31.5°	— 32.58	— 31.67	— 21.8°

	5	6	7	8
Spezifisches Gewicht bei 15° C .	1.0680	1.0831	1.0709	1.0452
Der Wein enthält in 100 ccm:				
Alkohol g	10.96	11.04	11.19	10.81
Extrakt g	22.25	26.25	23.09	16.23
Invertzucker g	18.10	22.31	19.08	12.49
Rohrzucker g	—	—	—	—
Zuckerfreier Extrakt g . . .	4.15	3.94	4.01	3.74
Freie Säure (als Weinsäure) g .	0.8002	0.8745	0.6262	0.6907
Mineralstoffe g	0.3800	0.3552	0.4620	0.3892
Phosphorsäure (P_2O_5) g . . .	0.0650	0.0834	0.0630	0.0599
Optisches Drehungsvermögen des Weines im 100 mm-Rohr . . .	5.25°	— 5.90°	— 4.00°	— 2.80°
Spezifisches Drehungsvermögen des Zuckers	— 29.00°	— 26.45°	— 20.96°	— 23.22°

Bei der Vorbereitung der Ungarweine für die Polarisation erwies sich eine kombinierte Entfärbung mit Tierkohle und Bleiessig am geeignetsten. Wir verfuhren folgendermaßen:

50 ccm Wein werden neutralisiert, mit 3 g Kohle auf zirka die Hälfte eingedampft, filtriert; der Filterinhalt wird mit warmem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat etwa 150 ccm beträgt. Nun wird auf 80 ccm eingedampft, mit 10 ccm Bleiessig versetzt, filtriert. 45 ccm Filtrat werden mit 5 ccm Natriumkarbonatlösung versetzt, filtriert und polarisiert.

Das Volumen des Weines ist durch diese Behandlung verdoppelt.

Homogenisierte Trockenmilch. In einer Patentangelegenheit betreffend die Herstellung homogenisierter Trockenmilch war u. a. experimentell festzustellen, bis zu welchem Grade der große Vorteil, welchen die homogenisierte Milch der gewöhnlichen Milch gegenüber bietet — das Nichtaufrahmen —, auch der aus homogenisierter Milch hergestellten Trockenmilch zukommt.

Es standen für diesen Zweck die folgenden Untersuchungsobjekte zur Verfügung.

I. Nicht homogenisierte, nicht löslich gemachte Trockenmilch.

II. Nicht homogenisierte, nach einem besonderen Verfahren löslich gemachte Trockenmilch.

III. Homogenisierte und nach besonderem Verfahren löslich gemachte Trockenmilch.

1. Es wurden je 21 g der Trockenmilch mit 129 g Wasser in einem Kolben ausgeschüttelt, einmal zum Sieden erhitzt, das verdunstete Wasser ergänzt, und die so erhaltene Milch in einen Scheidetrichter gegeben. Nach 15 Stunden wurde ein Teil der unter der an der Oberfläche abgesetzten Fettschicht befindlichen Flüssigkeit abgelassen, durch Watte gegossen und auf Aussehen, mikroskopische Beschaffenheit, Fettgehalt und Gehalt an Trockensubstanz geprüft.

Nr. I (nicht homogen, nicht löslich gemacht). Die Flüssigkeit war vom Aussehen der Kuhmilch; sie besaß vor dem Gießen durch Watte einen dicken Bodensatz von ungelösten Milchbestandteilen. Auch nach dem Filtrieren durch Watte setzte die Milch beim Umschwenken an den Wandungen des Gefäßes grießliche Bestandteile ab. Der Geschmack war normal, etwas wässerig. Das mikroskopische Bild zeigte spärliche Fetttröpfchen.

Fettgehalt der durchgegossenen Flüssigkeit nach Gerber:

$$\left.\begin{matrix}1.55\\1.55\end{matrix}\right\}\text{ i. M. 1.55 Proz.}$$

Trockenrückstand der durchgegossenen Flüssigkeit bei 105° C 10.75 Proz.

Nr. II (nicht homogen, löslich gemacht). Die Flüssigkeit war vom Aussehen der Kuhmilch, ohne Bodensatz, beim Umschütteln homogen. Geschmack normal. Das mikroskopische Bild zeigte relativ wenig Fetttröpfchen.

Fettgehalt der durchgegossenen Flüssigkeit nach Gerber:

$$\left.\begin{matrix}1.2\\1.2\end{matrix}\right\}\text{ i. M. 1.2 Proz.}$$

Trockenrückstand der durchgegossenen Flüssigkeit bei 105° C 11.08 Proz.

Nr. III (homogen und löslich). Die Flüssigkeit ist vom Aussehen der Kuhmilch, ohne Bodensatz, beim Umschütteln homogen; Geschmack normal. Das mikroskopische Bild zeigt reichlich Fetttröpfchen; die Homogenisation ist, nach dem mikroskopischen Befunde zu urteilen, nicht ganz vollständig.

Fettgehalt der durchgegossenen Flüssigkeit nach Gerber:

$\left.\begin{matrix}2.5\\2.5\end{matrix}\right\}$ i. M. 2.5 Proz.

Trockenrückstand der durchgegossenen Flüssigkeit bei 105° C 12.29 Proz.

2. Je 7 g Trockenmilch wurden mit 43 g Wasser in gleicher Weise aufgekocht, wie oben angegeben. Die Flüssigkeit wurde alsdann in einen Meßzylinder gegeben und die Fettabscheidung beobachtet. Alsdann wurde die Flüssigkeit wieder kräftig durchmischt und der Gesamtfettgehalt nach Gerber bestimmt.

Nr. I (nicht homogen, nicht löslich gemacht). Schon nach wenigen Minuten macht sich eine reichliche Fettabscheidung an der Oberfläche bemerkbar.

Fettgehalt der wieder gut durchmischten Flüssigkeit:

$\left.\begin{matrix}3.70\\3.70\end{matrix}\right\}$ i. M. 3.70 Proz.

Nr. II (nicht homogen, löslich gemacht). Schon nach wenigen Minuten macht sich eine Fettabscheidung an der Oberfläche bemerkbar.

Fettgehalt der wieder gut durchgemischten Flüssigkeit:

$\left.\begin{matrix}3.60\\3.10\end{matrix}\right\}$ i. M. 3.65 Proz.

Nr. III (homogen und löslich). Die Fettabscheidung beginnt beträchtlich später als bei I und II. Die Fettschicht ist auch nach einer Stunde beträchtlich geringer als bei jenen.

Fettgehalt der wieder gut durchgemischten Flüssigkeit:

$\left.\begin{matrix}3.80\\3.90\end{matrix}\right\}$ i. M. 3.85 Proz.

3. Um Vergleichszahlen zu erhalten, wurde endlich noch der Gehalt der ursprünglichen Trockenmilch an Trockensubstanz bei 105° C bestimmt. Derselbe betrug bei

Nr. I . . . . 95.78 Proz.
„ II . . . . 96.29 „
„ III . . . . 96.43 „

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Verwendung homogenisierter Milch bei der Herstellung von Trockenmilch nicht ohne Vorteil ist.

Legt man den unter **2.** gefundenen Gesamt-Fettgehalt der Lösungen (14 : 100) zugrunde, so enthalten die nach 15stündigem Absetzen und Durchgießen durch Watte erhaltenen Flüssigkeiten bei

Nr. I . . . . 41.6 Proz. des Gesamt-Fettgehaltes
„ II . . . . 33.0 „ „ „
„ III . . . . 65.0 „ „ „

Untersuchung von Fleisch und Fetten im Sinne des Fleischbeschaugesetzes. Die in den Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetze betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900 vorgeschriebenen Methoden des Nachweises von Borsäure in Fleisch und Fetten sowie von fremden Farbstoffen in Fetten haben sich als unzulänglich erwiesen. Dieser Umstand hat zu Unzuträglichkeiten geführt. Nicht immer kommen verschiedene Experten bei der Untersuchung desselben Objekts auf Grund der amtlich vorgeschriebenen Methode zu demselben Ergebnis. Wir haben in dem Berichtsjahre öfters Gelegenheit gehabt, Nachprüfungen von als borsäurehaltig befundenen Fleischwaren oder als gefärbt beanstandeten Fetten vorzunehmen, wobei wir in verschiedenen Fällen nicht zu der Überzeugung gelangen konnten, daß die Beanstandung gerechtfertigt war.

In den weiter unten abgedruckten Mitteilungen: „Über den Nachweis der Borsäure“, „Zum Borsäurenachweis“, „Beiträge zum Borsäurenachweis“, „Über den Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten“ sind diese Fragen eingehend behandelt.

Was den Borsäurenachweis betrifft, so sind Irrtümer und somit unnötige Belästigungen des Handels völlig ausgeschlossen, wenn man in der vom Referenten angegebenen Weise verfährt.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß in dem jüngst erschienenen V. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg ein ähnliches Verfahren zur Schätzung des Borsäuregehaltes mittels Kurkuminpapier erwähnt ist.

Die Frage des Farbstoffnachweises in Fetten hat eine völlige Klärung noch nicht erfahren. Irrtümer werden weniger leicht unterlaufen, wenn man, wie in der weiter unten abgedruckten Arbeit vorgeschlagen ist, sich nicht nur an die amtlichen Methoden hält, sondern je nach der Art des Falles auch andere Methoden heranzieht. Völlig reicht jedoch bis jetzt keine der bekannten Methoden aus.

Kokosfettmargarine. In dem vorjährigen Bande der „Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin“ sind bereits zwei Abhandlungen zum Abdruck gelangt: „Über eine ausschließlich mit Kokosfett bereitete Margarine“ und „Kokosfettmargarine“, in welchen auf den Mißstand aufmerksam gemacht wird, welcher darin besteht, daß derartige butter- bzw. margarinähnliche, aus Kokosfett bereitete Fabrikate ohne die Bezeichnung „Margarine“ in den Handel gelangen.

Neuerdings nimmt dieses Gebaren, welches unserer Ansicht nach nichts anderes als eine Umgehung des Margarinegesetzes bezeichnet werden kann, größere Dimensionen an. Zur Zeit liegen uns eine ganze Reihe derartiger Fabrikate vor, welche zum Teil aus streichbar gemachtem, gelb gefärbtem Kokosfett, mit und ohne Zusatz von Sesamöl, zum Teil aus gesalzenen, butterähnlichen, starren Emulsionen von gefärbtem Kokosfett mit Wasser oder Milch und Eigelb (teils mit Sesamölzusatz) bestehen. Nur wenige dieser Zubereitungen sind mehr oder weniger verschämt als Margarine gekennzeichnet. Die meisten gehen unter Phantasienamen wie Parwe, Parveol, Centra, Ankera, Calma u. a. m.

Unsere Untersuchungen und Erhebungen in dieser Frage sind noch nicht abgeschlossen. Wir gedenken demnächst eingehend darüber zu berichten.

Untersuchung von Verbandwatte. Bereits vor zwei Jahren (I. Band dieser „Arbeiten“) machte ich auf die Notwendigkeit der Prüfung der Verbandwatte durch den Apotheker aufmerksam. Während damals von 13 uns von Fabriken übersandten Proben nur 6 den Anforderungen des Arzneibuches entsprachen, mußten in diesem Jahre von 11 Proben 9 beanstandet werden. Teils war schon die äußere Beschaffenheit nicht einwandfrei, teils reagierten die Proben sauer oder enthielten zuviel Sulfate. Der Aschengehalt gab in keinem Falle zu Beanstandungen Anlaß, die Permanganatbeständigkeit war in einem Falle ungenügend.

Sogenannte Wachsrosen, welche uns von privater Seite zur Untersuchung übergeben wurden, bestanden aus Papier, welches mit einem wachsähnlichen Überzug versehen war. Die Untersuchung desselben ergab folgende Werte:

Schmelzpunkt	46°	
Säurezahl	115.2	
Verseifungszahl	114.8	
Unverseifbares (Schmelzpunkt 51°)	45.12	Proz.
Fettsäuren (Schmelzpunkt 52°)	54.36	„
Säurezahl der Fettsäuren	211.9	
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	265.0	„

Der „Wachs“-Überzug bestand mithin aus einem Gemisch von 45 Teilen Paraffin (Schmelzpunkt 51°) und 55 Teilen Stearin (Schmelzpunkt 52°).

Kautschukuntersuchungen. Durch die Untersuchungen von Kautschuk und kautschukähnlichen Naturprodukten war die Abteilung auch im letzten Jahre vielfach in Anspruch genommen.

Wir bedienten uns mit gutem Erfolg der im vorjährigen Bande dieser „Arbeiten“ von mir empfohlenen Methode, welche sich für unsere Zwecke vollkommen bewährt hat. Selbstverständlich ist es, daß man bei der Untersuchung eines Naturproduktes so wechselnder Beschaffenheit, wie es der Kautschuk ist, nicht schematisch verfahren darf. Es ist vielmehr notwendig, in einzelnen Fällen, je nach Lage der Sache, Modifikationen der Methode vorzunehmen, sei es in der Wahl des Lösungsmittels, sei es in der Konzentration der Lösungen. Es sind dies Verhältnisse, welche ich im vorjährigen Bande in meiner Arbeit „Über das Verhalten des Kautschuks gegen einige Lösungsmittel und über Rohkautschukuntersuchung“ bereits eingehend besprochen habe. Die Ergebnisse der Untersuchung einer Anzahl von Kautschukproben sind in der Tabelle auf pag. 240 und 241 zusammengestellt.

Neuerdings haben Budde und Ditmar Methoden für die Untersuchung des Rohkautschuks angegeben. Ich habe bereits vor mehreren Monaten begonnen, die Buddesche Methode kritisch durchzuprüfen. Leider war ich gezwungen, diese Arbeit infolge anderweitiger Inanspruchnahme zurückzustellen. Es ist überhaupt bedauerlich, daß es der Abteilung infolge des Mangels an ausreichenden Hilfskräften unmöglich gemacht ist, gewisse wichtige Probleme auf dem Gebiete der Kolonialchemie eingehend zu be-

arbeiten. Wenn wir auch in den Kolonien jetzt über zwei chemische Laboratorien — in Viktoria und in Amani — verfügen, so können diese doch nur mit beschränkten Hilfsmitteln arbeiten; sie werden stets auf die Unterstützung bzw. Ergänzung durch ein größeres Institut in der Heimat angewiesen sein, welches, wie das unsere, in einer wissenschaftlichen Zentrale gelegen ist, und dem somit ein ganz anderes Werkzeug zur Verfügung steht. Wie sich die Schaffung einer botanischen Zentralstelle für die Kolonien im Heimatlande für notwendig erwiesen hat, so wird sich auch die Schaffung einer chemischen Zentralstelle auf die Dauer nicht umgehen lassen. Da unser Institut aus eigenen Mitteln nicht in der Lage ist, großzügigen Problemen auf dem Gebiete der Kolonialchemie, an welchen wirklich kein Mangel ist, nachzugehen, geben wir uns der Hoffnung hin, daß die Kolonialabteilung des Auswärtigen Amtes durch pekuniäre Beihilfe uns in die Lage setzen wird, durch Anstellung eines besonderen Assistenten und Bestreitung der sachlichen Ausgaben unsere Bemühungen nachdrucksvoll zu unterstützen.

Guayule- und Mistelkautschuk. Zwei neue kautschukliefernde Pflanzen beanspruchen in jüngster Zeit das lebhafteste Interesse. Beide sind Vertreter von Familien, welche bisher als Kautschuklieferanten nicht in Betracht kamen: die Komposite Parthenium argentatum und die Kautschukmisteln.

Betreffs des Mistelkautschuks sei auf die weiter unten abgedruckte kleine Mitteilung verwiesen.

Daß die Stammpflanze des Guayulekautschuks wirklich die Komposite Parthenium argentatum ist, hat sich erst im Laufe des verflossenen Jahres mit Sicherheit erweisen lassen. Die Tatsache, daß eine Komposite Kautschuk liefert, erschien so unwahrscheinlich, daß die Botaniker zum Teil nicht recht daran glauben wollten und vielmehr an eine absichtliche Irreführung durch interessierte Kreise dachten.

Im Februar verflossenen Jahres sandte uns daher die Botanische Zentralstelle für die Kolonien zwei Sträucher, welche sie als Stammpflanze des Guayulekautschuks erhalten hatte, und die in der Tat Parthenium argentatum waren. Herr Professor Volkens schrieb hierzu, er habe einen Zweig der Sträucher mikroskopisch untersucht und in Gängen, wie sie für viele Kompositen typisch sind, ein Harz gefunden, das nicht fadenziehend ist.

Gleichzeitig erhielten wir aus derselben Quelle eine Probe Guayulekautschuk.

Die Untersuchung ergab nun folgendes:

Den zerkleinerten Guayule-Sträuchern ließen sich durch Benzol 17.8 Proz. lösliche Bestandteile entziehen.

Hiervon bestanden 10.8 Proz. aus einem durch Alkohol fällbaren kautschukähnlichen Körper von sehr geringer Elastizität und 7.0 Proz. aus Harz.

Der gleichzeitig übersandte Guayulekautschuk war etwas klebrig, wenig elastisch. Er enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure 93.26 Proz. petrolätherlösliche Anteile, davon 16.96 Proz. Harz und 76.30 Proz. eines kautschukartigen Körpers, welcher in seinem

Nr.	Herkunft des Kautschuks	Äußere Beschaffenheit	In Petroläther lösliche Anteile	In Petroläther unlösliche Anteile	Durch Alkohol aus der Petrolätherlösung fällbare Kautschuksubstanz	Harz	Bemerkungen
			in Prozenten				
1	Ficus-Kautschuk aus Loanda	Sehr elastisch, durch und durch hellrötlichbraun, fast fleischfarben	98.21	1.79	80.72	17.49	—
2	Desgleichen	Sehr elastisch, außen schwarz, innen rötlichweiß	96.24	3.76	80.19	16.05	Das Ungelöste ist teils gequollen, teils heterogen
3	Degleichen	Sehr elastisch, außen schwarz, innen rötlichweiß	98.25	1.75	82.26	15.99	—
4	Desgleichen	Gut elastisch, außen schwärzlich, innen heller	95.58	4.42	79.98	15.60	Das Ungelöste ist fast nur gequollen
5	Desgleichen	Mäßig elastisch, zerreißbar, durch und durch hellgraugelb	87.06	12.94	71.56	15.50	Das Ungelöste ist teils gequollen, teils heterogen, Tetrachlorkohlenstoff löst 90.26 Proz.
6	Kautschuk von Ficus elastica	Gut elastisch	98.10	1.90	93.90	4.20	—
7	Kautschuk von Ficus elastica aus Borneo (cakes)	Sehr schön elastisch, außen rötlichbraun bis schwarz, innen weiß	97.40	2.60	91.95	5.50	—
8	Desgleichen (twists)	Sehr schön elastisch, außen und innen hellbraun	96.30	3.70	89.84	6.64	Das Ungelöste ist heterogen
9	Desgleichen (scraps)	Sehr schön elastisch, außen schwarzbraun, innen rötlichweiß	98.74	1.26	92.64	6.10	—
10	Probe ohne Bezeichnung aus Nordwest-Kamerun	Gut elastisch, außen rotbraun, innen hellbraun	90.26	9.74	84.70	5.56	Das Ungelöste ist fast nur gequollen
11	Lianen-Kautschuk von der Sigi-Pflanzungsgesellschaft	Außen schwarz, innen feucht und weiß, gut elastisch	97.40	2.60	84.90	12.50	Das Ungelöste ist fast nur gequollen

12	Lianen-Kautschuk aus West-Usambara	Außen helldunkelbraun, innen weiß	93.00	7.00	82.00	11.00	Das Ungelöste ist heterogener Natur
13	Kautschuk von Manihot Glaziovii	Sehr schön elastisch, von vorzüglichem Aussehen	98.50	1.50	93.50	5.00	—
14	Kautschuk von Manihot Glaziovii aus Kilwa	Wenig elastisch	48.90	51.10	44.00	3.90	**In Benzol unlöslich 48.1 Proz., aus der Benzollösung fällbar 48.0 Proz. Der Petroläther- und Benzolunlösliche Anteil ist nach dem Trocknen kaum elastisch, leicht zerreißbar**
15	Desgleichen	Ziemlich elastisch	74.50	25.50	68.90	5.60	**Der unlösliche Anteil ist zum Teil in Benzol löslich. Der Rest ist teils heterogen, teils gequollen**
16	Kautschuk von sechsjähr. Manihotbäumen der Plantage Ugambo	Außen hellbraun bis braungelb, innen hellbraun bis weißlich, sehr schön elastisch	92.26	7.74	86.90	5.36	Das Unlösliche ist gequollen, auch in Benzol unlöslich
17	Kautschuk von der Sigi-Pflanzungsgesellschaft (ohne Bezeichnung)	Gut elastisch, außen gelbbraun, innen gelblichweiß	87.20	12.80	76.60	7.60	Der unlösliche Anteil ist wenig kautschukähnlich
18	Desgleichen	Gut elastisch	86.10	13.90	79.20	6.90	Der unlösliche Anteil ist kaum kautschukähnlich
19	Desgleichen	Gut elastisch, teilweise etwas klebrig, sehr feucht	89.40	10.60	80.70	8.70	do.
20	Kautschuk von vierjährigen Ceara-Bäumen der Sigi-Pflanzung	Schön elastisch, außen und innen gelbbraun, durchscheinend	89.81	10.19	83.75	6.06	Das Unlösliche ist teils gequollen, teils heterogen
21	Kautschuk von Sapium tabura Ule.	Hellbraun, ziemlich hart, mäßig elastisch	90.05	9.95	85.78	4.27	Das Ungelöste ist teils gequollen, teils heterogen, Tetrachlorkohlenstoff löst 93.32 Proz.
22	Kautschuk von Hevea sp., genannt Itauba	Sehr elastisch, durch und durch schwarz	48.80	51.20	45.00	3.80	Das Ungelöste ist gequollen, Tetrachlorkohlenstoff löst 98.55 Proz.
23	Wurzelkautschuk aus Angola	Ziemlich elastisch, durch und durch dunkelrotbraun, schwammig porös	82.98	17.02	77.08	5.90	Das Ungelöste ist heterogen

Verhalten dem aus Parthenium argentatum isolierten Körper sehr ähnlich ist.

Nach diesem Befunde konnte es für erwiesen gelten, daß Parthenium argentatum die Stammpflanze des Guayulekautschuks ist.

Guttaperchaartige Masse vom Vichada. Das Produkt stammte von einem „Massarandu" genannten Gummibaum am Vichada (Nebenfluß des Orinoco). Es war hart, ließ sich mit dem Hammer zerschlagen, fühlte sich nicht klebrig, aber etwas fett an, war außen gelb- bis dunkelbraun, innen hellbraun, stellenweise weiß. In Wasser von 45° C begann das Produkt plastisch zu werden, bei 75° war es plastisch, sehr zäh, im nassen Zustande nicht klebrig. Nach dem Erkalten und längerem Liegen war es biegsam wie Guttapercha, später wurde es wieder spröde. In Chloroform war es vollständig löslich. Aus der Chloroformlösung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden durch Alkohol 31.3 Proz. einer guttaperchaartigen Substanz gefällt.

Durch Aceton ließen sich der Probe 68.0 Proz. Harz entziehen.

Das Produkt stellt somit eine sehr harzreiche, daher geringwertige Guttapercha dar, welche durch teilweise Entharzung vielleicht brauchbar gemacht werden kann.

Eine „als Guttapercha angesprochene Masse" aus dem Paregebirge in Ostafrika bildete ein birnförmiges Stück im Gewicht von 150 g. Der schwach speckige Geruch, die Form des Stückes und ein dasselbe der Länge nach durchziehendes Stück Holz läßt darauf schließen, daß die Masse in ähnlicher Weise geräuchert worden ist, wie es beim Parakautschuk üblich ist.

Die Masse war äußerlich durch Luftoxydation braun, im Innern graugelb, spezifisch schwerer als Wasser. Sie war steinhart und splitterte beim Schneiden. In warmem Wasser erweichte sie, wurde plastisch und klebrig.

Durch Extraktion der über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit Aceton wurden erhalten 66.2 Proz. Harz.

Das Harz war hart und spröde.

Die vom Harz befreite Substanz hatte nichts mit Gutta gemeinsam, stimmte in ihrem physikalischen Verhalten vielmehr mit Kautschuk überein.

Zur Ermittelung des Gehaltes an kautschukartiger Substanz wurden 4 g des über Schwefelsäure getrockneten Rohproduktes in Chloroform zu 100 ccm gelöst. 50 ccm des Filtrates wurden mit absolutem Alkohol versetzt. Hierbei entstand zunächst eine milchige Trübung, welche sich bei längerem Schütteln zu feinen Flocken zusammenballte. Es wurden auf diese Weise erhalten:

11.5 Proz. kautschukartige Substanz.

Das Produkt ist mithin als so gut wie wertlos zu bezeichnen. Man könnte aus ihm durch Entfernung des Harzes mit Aceton oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel Kautschuk isolieren. Der Gehalt von 11.5 Proz. Kautschuksubstanz ist jedoch ein so geringer, daß sich eine derartige Ausnutzung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht lohnen würde.

Eine als „Harz" des Magungabaumes durch das Biologisch-landwirtschaftliche Institut zu Amani eingesandte Probe erwies sich als für

Klebezwecke brauchbares Gummi arabicum. Es löste sich in 2 Teilen Wasser bis auf heterogene Verunreinigungen völlig zu einem bräunlichgelben filtrierbaren Schleim von vorzüglicher Klebekraft.

Rizinussamen. Durch das Biologisch-landwirtschaftliche Institut zu Amani erhielten wir eine Probe Rizinussamen. Diese stammen laut Mitteilung des genannten Instituts von einer in dortiger Gegend in großen Mengen verwildert vorkommenden Rizinusart, die zwar viel kleinere Samen besitzt, aber dem Klima besser angepaßt zu sein scheint, und vielleicht doch größere Erträge pro Flächeneinheit liefert als die im letzten Jahresbericht erwähnte Varietät, welche aus Samen, der aus Italien stammte, gezüchtet war.

100 der übersandten Samen wogen im Durchschnitt 18 g. Sie enthielten:

Feuchtigkeit		5.36 Proz.
Öle	in den lufttrocknen Samen	47.12 „
	in den wasserfreien Samen	49.78 „

Diese Rizinusart dürfte sich mithin sehr wohl zum Anbau eignen.

---

72. Über den Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten.[1]

Von G. Fendler und C. Mannich.

Die Aufhebung der Steuerfreiheit für Branntwein zur Herstellung von Heilmitteln und die Bestimmung, daß die Verwendung von denaturiertem Weingeist zur Herstellung von Heilmitteln als eine Verwendung zu gewerblichen Zwecken anzusehen sei, haben es mit sich gebracht, daß in Deutschland seit einiger Zeit pharmazeutische Präparate in den Verkehr gelangen, welche mit denaturiertem Weingeist hergestellt sind. Zur Denaturierung des für diese Zwecke verwendeten Weingeistes dient ein Zusatz von ca. 5 Proz. rohem Methylalkohol (Holzgeist), welcher mindestens 25 Proz. Aceton enthalten muß.

Infolge dieser Umstände stellte sich das dringende Bedürfnis nach einem sicheren und schnell ausführbaren Verfahren zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten heraus. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Thoms haben wir uns daher eingehend mit dieser Frage befaßt.

Für den Nachweis von Methylalkohol bzw. Holzgeist in methylalkoholischen Flüssigkeiten sind im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Methoden empfohlen worden, welche, trotz der zahlreichen Abänderungen, die einzelne von ihnen erfahren haben, dennoch zum großen Teil unzuverlässig, zum Teil aber auch für den praktischen Gebrauch zu umständlich sind.

Wohl zu unterscheiden ist zwischen solchen Verfahren, welche sich auf den Nachweis der dem rohen Holzgeist beigemischten Stoffe, als

---

[1]) Vorgetragen von G. Fendler auf der 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran in der 13. Abteilung (Pharmazie und Pharmakognosie), unter Berücksichtigung der neuesten Literatur ergänzt.

Aceton und Methylalkohol, gründen, und solchen, welche den Nachweis des Methylalkohols selbst zum Ziele haben. Unser Bestreben war es, den Methylalkohol selbst in möglichst einfacher Weise sicher nachzuweisen.

Seiner umfassenden Abhandlung über die Zusammensetzung der Branntweine hat Karl Windisch[1]) eine ziemlich vollständige Zusammenstellung der bis zum Jahre 1893 für den Methylalkoholnachweis empfohlenen Methoden beigegeben.

Nach Windisch bezwecken die älteren, durchwegs von englischen oder amerikanischen Chemikern vorgeschlagenen Verfahren den Nachweis des „methylated spirit", d. h. des mit rohem Holzgeist denaturierten Branntweins, welcher in England früher als in Deutschland zu Gebrauchszwecken Anwendung fand. Diese Verfahren sind meist auf das Verhalten der erwähnten, dem rohen Holzgeist beigemischten Stoffe begründet.

E. J. Reynolds[2]) und nach ihm J. Tuck[3]) benutzten die Eigenschaft des Acetons, die Fällung von Quecksilbersalzen durch Kalilauge zu verhindern.

A. Guyard[4]) und andere gründeten eine Nachweismethode auf den Umstand, daß acetonhaltiger, roher Holzgeist mit alkalischer Jodjodkaliumlösung schon in der Kälte sofort Jodoform bildet.

Eine Reihe von Autoren schlug vor, verdünnte Kaliumpermanganatlösung zum Nachweis von Holzgeist in Branntwein zu verwenden: Kaliumpermanganat soll durch Methylalkohol sofort entfärbt werden, durch Äthylalkohol aber nur langsam. Diese Annahme hat sich jedoch als irrig erwiesen; Methylalkohol wird durch Oxydationsmittel schwieriger angegriffen als Äthylalkohol; es sind vielmehr die Verunreinigungen des rohen Holzgeistes, welche durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydiert werden.

Diese fehlerhafte, ältere Methode wurde in etwas veränderter Form von J. Habermann und A. Österreicher[5]) neuerdings wieder empfohlen. N. Schoorl[6]) hat jedoch bald erneut darauf hingewiesen, daß die Methode auf einem prinzipiellen Irrtum beruht.

H. W. Langbeck[7]) begründet seine Methode darauf, daß die zu prüfende Flüssigkeit auf Zusatz von Silbernitrat bei Gegenwart von Methylalkohol innerhalb 24 Stunden Silberoxyd abscheidet. Es handelt sich hier gleichfalls um eine Reaktion der Verunreinigungen des rohen Holzgeistes.

Andere Autoren haben versucht, spezifische Eigenschaften des Methylalkohols selbst zum Nachweis des rohen Holzgeistes heranzuziehen.

A. Dupré[8]) bestimmt den Alkoholgehalt des Branntweins nach zwei verschiedenen Verfahren, nämlich aus dem spezifischen Gewichte und aus der Dampfspannung bei 100° mit Hilfe des Geißlerschen

---

[1]) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 8 (1893), S. 281—288.
[2]) Pharm. Journ. and Transact. (2) 1864, 5, 272; 1865, 6, 292.
[3]) Desgleichen (2) 1865, 6, 215, 218 und 334.
[4]) Bull. soc. chim. (2) 1879, 31, 297.
[5]) Zeitschr. analyt. Chemie 40, 721—724.
[6]) Zeitschr. analyt. Chemie 41, 426—428.
[7]) Chemiker-Zeitung 1878, 2, 396.
[8]) Analyst. 1876, 1, 1.

Vaporimeters. Enthält der Branntwein nur Äthylalkohol, so muß man nach beiden Verfahren den gleichen Alkoholgehalt finden; enthält er dagegen Methylalkohol, so ist der mit dem Vaporimeter gefundene Alkoholgehalt größer als der aus dem spezifischen Gewicht berechnete, weil der Methylalkohol bei 100° eine größere Dampfspannung hat als der Äthylalkohol. Dagegen fand O. Hehner[1]), daß zwar roher Methylalkohol bei 100° eine erheblich größere Dampfspannung besitzt, als der Äthylalkohol, daß aber für den reinen Methylalkohol der Unterschied nicht groß ist.

Ein anderes Verfahren von Dupré (l. c.) besteht in der Oxydation des zu prüfenden Branntweins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in geschlossenen Gefäßen; dabei wird der Methylalkohol zu Kohlensäure und der Äthylalkohol zu Essigsäure oxydiert. Letztere wird abdestilliert und titriert. Andrerseits kann man aus dem mit Hilfe des spezifischen Gewichtes ermittelten Alkoholgehalt berechnen, wieviel Essigsäure entstehen muß, wenn der Alkohol frei von Methylalkohol ist. Der Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Essigsäuremengen wird als Methylalkohol in Rechnung gezogen. Dieses Verfahren leidet nach Windisch (l. c.) an dem Übelstande, daß der Äthylalkohol nicht glatt zu Essigsäure oxydiert wird, sondern daneben mehr oder weniger Aldehyd entsteht und daß die anderen im Branntwein vorkommenden Stoffe zwar alle ziemlich gleichmäßig auf das spezifische Gewicht einwirken, aber ganz andere Mengen Säure geben, als ein gleiches Gewicht Äthylalkohol.

O. Hehner[2]) oxydiert den Alkohol in gleicher Weise wie Dupré, verwendet jedoch eine titrierte Chromsäuremischung, versetzt nach der Oxydation mit überschüssiger titrierter Eisen-Ammoniumsulfatlösung und titriert mit n-Chromsäurelösung zurück.

Auch bei dieser Methode beeinflußt die Bildung von Acetaldehyd das Resultat.

Von mehreren Autoren wurde vorgeschlagen, den auf Methylalkohol zu prüfenden Alkohol mit einer unzureichenden Menge neutraler Kaliumpermanganatlösung zu oxydieren und die hierbei entstehende Ameisensäure nachzuweisen. Man ging von der Voraussetzung aus, daß der Methylalkohol leichter oxydiert werde, als der Äthylalkohol. Wie Windisch (l. c.) mitteilt, ist dieses Verfahren jedoch nicht brauchbar. Versetzt man reinen Äthylalkohol, der $^1/_2$ Proz. Methylalkohol enthält, mit einer unzureichenden Menge neutraler Kaliumpermanganatlösung, läßt einen Tag stehen, filtriert vom Braunstein ab und prüft auf Ameisensäure, so fällt diese Prüfung negativ aus. Vergleichende Versuche, die Windisch (l. c.) anstellte, zeigten in der Tat, daß reiner Äthylalkohol Kaliumpermanganatlösung viel rascher reduziert, als reiner Methylalkohol, ein Ergebnis, das auf Grund von uns vorgenommener Versuche bestätigt werden kann.

Gleichfalls unbrauchbar ist nach Windisch (l. c.) ein Verfahren von J. T. Miller[3]) und E. van de Vivere[4]), welche vorschlagen, den

[1]) Analyst. 1887, 12, 25.
[2]) Analyst. 1887, 12, 25.
[3]) Pharm. Journ. and Transact. (2) 1869, 10, 465.
[4]) Bull. soc. chim. (2) 1884, 40, 99.

Methylalkohol dadurch vom Äthylalkohol zu trennen, daß man ersteren in eine nicht flüchtige Verbindung überführt und den letzteren abdestilliert. Als eine solche Verbindung wurde diejenige von Methylalkohol mit Chlorcalcium $CaCl_2 + 4\,CH_3OH$ empfohlen, welche nach R. Kane bei 100° beständig ist, durch Wasser aber in ihre Bestandteile zerlegt wird.

Caillot de Poucy[1]) begründete ein Verfahren auf die größere Löslichkeit des Methyloxalats im Vergleich zum Äthyloxalat in Wasser. Das für die Praxis ziemlich umständliche Verfahren ist nach Windisch (l. c.) in der von dem Urheber vorgeschriebenen Ausführungsform recht unsicher. Windisch glaubt, daß das Verfahren sich verbessern läßt.

Als das sicherste und empfindlichste der bis zum Jahre 1893 bekanntgegebenen Verfahren empfiehlt Windisch (l. c.) dasjenige von A. Riche und Ch. Bardy.[2]) Dieses beruht auf der Tatsache, daß Dimethylanilin bei der Oxydation einen prachtvollen violetten Farbstoff, das Methylviolett, Diäthylanilin aber keinen ähnlichen Stoff gibt. Dies Verfahren ist zum Nachweis von Methylalkohol in Branntwein und Likören in die „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln etc. für das Deutsche Reich[3]) aufgenommen worden. Es gestattet nach Windisch (l. c.) noch den Nachweis von 0.2 Proz. Methylalkohol. Für den vorliegenden praktischen Zweck ist es seiner großen Umständlichkeit halber nicht in Betracht zu ziehen.

Nach dem Jahre 1893 wurde noch von Alfred Ashby[4]) eine Methode zum Nachweis von rohem Methylalkohol in Tinkturen etc. vorgeschlagen, welche nicht auf dem Nachweis des Methylalkohols selbst, sondern auf demjenigen des Acetons beruht. Verf. benutzt Nitroprussidnatrium, welches mit Aceton bei Gegenwart von Ammoniak eine schön rote Färbung gibt.

Ganz neuerdings empfahl Friedrich Eschbaum[5]) wieder diesen Nachweis des im rohen Holzgeist enthaltenen Acetons mittels Nitroprussidnatrium in Form der Legalschen Reaktion.

A. Lam[6]) führt zur Bestimmung des Methylalkohols im Äthylalkohol das Gemisch der beiden Alkohole in die entsprechenden Alkyljodide über und bestimmt die Dichte des Alkyljodidgemisches.

Auch diese Methode ist für den praktischen Nachweis des Methylalkohols zu umständlich und kostspielig; erfordert doch ein Versuch allein 40 g Jod.

Nicht weniger umständlich ist die Methode von A. Trillat[7]), welche auf der Überführung des Methylalkokols in Methylal und der Kondensation dieses Produktes mit Dimethylanilin beruht.

Das Verfahren gestaltet sich in der vom Verf. später selbst abgeänderten Form[8]) folgendermaßen: Eine 10 ccm absolutem Alkohol ent-

[1]) Génie civil. 1884, 5, 353; Dinglers Poytechn. Journ. 1884, 254, 500.
[2]) Compt. rend. 1875, 80, 1076; Monit. scientif. 1875 (3), 5. 627.
[3]) Heft II. S. 130.
[4]) Analyst. 19, 265—271 (1894).
[5]) Ber. d. Deutschen Pharm. Gesellsch. 1904 (XIV), S. 133—135.
[6]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, 125—130.
[7]) Compt. rend. 127, 232—234.
[8]) Ann. chim. anal. appl. 4, 42—44.

sprechende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, wenn diese sehr arm an Methylalkohol ist, die ersten Fraktionen, werden mit Wasser zu 15 ccm verdünnt, in einem langhalsigen 500 ccm-Kolben mit 70 ccm 20prozentiger Schwefelsäure versetzt und auf einmal 15 g gepulvertes Kaliumdichromat zugegeben. Nach 20 Minuten langer, durch Umschütteln unterstützter Einwirkung wird destilliert, die ersten 25 ccm werden verworfen, die nächsten 100 ccm aufgefangen. 50 ccm des Destillates werden mit sorgfältigst gereinigtem Dimethylanilin versetzt und in einem geschlossenen 75 ccm-Kölbchen 3 Stunden auf 50—80° C erhitzt, hierbei 2—3mal geschüttelt, dann mit Soda alkalisch gemacht und aus einem 100 ccm-Kölbchen zur Vertreibung des Dimethylanilins ca. 25 ccm abdestilliert. Der Rückstand wird mit Essigsäure angesäuert und vier bis fünf Tropfen einer Suspension von 1 g PbO_2 in 100 ccm Wasser eingetropft, worauf beim Aufkochen eine blaue Farbe, wie die der Fehlingschen Lösung erscheint. Reiner Äthylalkohol gibt keine Spur einer Blaufärbung. Jules Wolff[1]) hat dieses Verfahren später in einigen Punkten abgeändert.

Auch das Verfahren von Thorpe und Holmes[2]) besitzt nicht die für eine Arzneibuchmethode erforderliche Handlichkeit, abgesehen davon, daß seine theoretische Grundlage nicht ganz einwandfrei erscheint. Die Methode beruht auf dem verschiedenartigen Verhalten der beiden Alkohole gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure, welche Reagenzien bei geeigneter Leitung des Prozesses den Methylalkohol vollständig in Kohlensäure und Wasser verwandeln sollen, wogegen Äthylalkohol in Essigsäure übergeführt wird und nur sehr geringe Mengen desselben, nämlich höchstens 0.5 Proz., zu Kohlensäure verbrennen sollen. Die Ausführung des Verfahrens ist die folgende. Man mischt die zu untersuchende Probe derart mit Wasser, daß 50 ccm der Lösung nicht mehr als 1 g Methylalkohol und bei Gegenwart von Äthylalkohol nicht mehr als 4 g des Alkoholgemisches enthalten, bringt 50 ccm der Lösung in einen mit Stopfen und Ansatzrohr versehenen 300 ccm-Kolben, fügt 20 g Kaliumdichromat und 80 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und läßt 18 Stunden stehen; alsdann versetzt man wieder mit 10 g Kaliumdichromat, 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser, erhitzt 10 Minuten lang bis zum Sieden, verdrängt die im Apparat enthaltene Kohlensäure durch Einleiten von Luft und sammelt sie in gewogenen Natronkalkröhren. Bei Gegenwart von Äthylalkohol ist zu berücksichtigen, daß 1 g Äthylalkohol bei der in der angegebenen Weise ausgeführten Oxydation 0.01 g Kohlensäure liefert, die Resultate also einer entsprechenden Korrektion bedürfen.

Als prinzipieller Fortschritt bei den Bemühungen zum Ausbau einer einfachen Methode des Methylalkoholnachweises ist der Gedanke der Überführung des Methylalkohols in den mit charakteristischen Reaktionen ausgestatteten Formaldehyd anzusehen. Dieser Gedanke scheint zuerst von P. Mulliken und H. Scudder[3]) aufgenommen zu sein. Die Verfasser

[1]) Ann. chim. anal. appl. 4, 183, 184.
[2]) Proceedings Chem. Soc. 19, 265; Journ. Chem. Soc. 85, 1—6.
[3]) Amer. Chem. Journ. 21, 266—271 (1898).

bewirkten die Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd durch Eintragen glühenden, oberflächlich oxydierten Kupfers.

Diese Methode ist von Prescott und von Leonhard D. Haigh verbessert worden. Ersterer führt dieselbe in folgender Weise aus. [1]) In ein Reagenzglas von etwa 40 ccm Inhalt bringt man 1 ccm des unverdünnten Weingeistes (bei verdünntem entsprechend mehr) und setzt bis zu 10 ccm destilliertes Wasser hinzu. Nun erhitzt man eine Spirale von Kupferdraht bis zur Rohglut, bringt dieselbe 1—2 Sekunden lang in die in dem Reagenzglase befindliche Weingeistmischung, taucht sie nach dem Herausnehmen in kaltes Wasser und wiederholt das Glühen der Spirale und Eintauchen in die Alkoholmischung 5—6mal in der gleichen Weise. Das Reagenzglas ist dabei zu kühlen. Der Inhalt des letzteren wird dann filtriert und erhitzt, bis der Geruch nach Acetaldehyd nicht mehr wahrnehmbar ist. Man bringt hierauf die Flüssigkeit in einer kleinen Porzellanschale mit fünf Tropfen einer Lösung von 0.5 g Phloroglucin in 50 ccm 20proz. Natronlauge zusammen. Tritt hierbei nur eine schwache rötlichgelbe Färbung auf, die rasch verschwindet, so handelt es sich nur um Spuren von Acetaldehyd aus dem Äthylalkohol, eine 2—3 Minuten bestehen bleibende tiefrote Färbung zeigt die Gegenwart von Formaldehyd an, der aus dem im ursprünglichen Weingeist vorhandenen Methylalkohol gebildet wurde.

Diese Methode der Oxydation mit einer glühenden Kupferspirale ist auch von anderen Autoren akzeptiert worden mit dem Unterschied, daß für den Nachweis des gebildeten Formaldehyds verschiedene Reagenzien vorgeschlagen wurden. Leonhard D. Haigh[2]) empfahl neben der alkalischen Phloroglucinlösung auch das Reagenz von Rimini[3]), welcher 15 ccm einer sehr verdünnten Formaldehydlösung mit 1 ccm verdünnter Phenylhydrazinchlorhydratlösung und endlich mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Je nach der Menge des vorhandenen Formaldehyds soll eine helle Blau- oder eine Grünfärbung entstehen.

Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt nach Haigh (l. c.) in beiden Fällen 1 Teil Methylalkohol auf 20 Teile Äthylalkohol. Die Schärfe dieser Methoden ist mithin eine recht geringe.

Auch die Subkommission des U. S. Revision Committee für die U. S. Pharmacopoia hat nach Samuel P. Stadler[4]) die Überführung des im Weingeist etwa vorhandenen Methylalkohols in Formaldehyd mittels der glühenden Kupferspirale, wie oben angegeben, empfohlen, läßt aber den Nachweis des Formaldehyds in folgender Weise führen: Die durch Erwärmen von Acetaldehyd befreite Flüssigkeit versetzt man mit einem Tropfen einer wässerigen Resorcinlösung (1:200) und schichtet einen Teil der Mischung in einem Reagenzglas mit reiner Schwefelsäure; bildet sich innerhalb 3 Minuten eine rosenrote Zone, so soll die Gegenwart von mindestens 2 Proz. Methylalkohol in dem ursprünglichen Weingeist nachgewiesen sein.

---

[1]) Amer. Journ. Pharm. 1905, S. 106.
[2]) Pharmaceut. Review 21, 404—406.
[3]) Ann. d. Pharmakol. 1898, 97.
[4]) Amer. Journ. Pharm. 1905, S. 106; Apotheker-Zeitung 1905, S. 319.

Gegen die Resorcinreaktion ist von E. Jandrier[1]) eingewendet worden, daß Resorcin auch mit Akroleïn (1 : 10000) eine fast gleiche Reaktion wie mit Formaldehyd gibt. Auch würden Spuren von Furfurol genügen, um die Färbung recht beträchtlicher Mengen Methylalkohol zu verdecken. Verf. schlägt an Stelle des Resorcins Gallussäure vor.

H. W. Wiley[2]) empfiehlt die Resorcinreaktion, weist jedoch darauf hin, daß Butylalkohol, Dimethyläthylkarbinol und Ameisensäure eine ähnliche Reaktion geben, doch sei die Farbenfolge und die Art des schließlich gebildeten flockigen Farbstoffes ganz anders. 1 Teil Methylalkohol in 20 Teilen Äthylalkohol lassen sich nach vorheriger Oxydation zu Formaldehyd und nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur Entfernung des Acetaldehyds und 10proz. Natriumthiosulfatlösung durch alkalische Phloroglucinlösung nachweisen.

Wie schon aus diesen Zitaten hervorgeht, sind sowohl die vorgeschlagenen Reagenzien für Formaldehyd nicht einwandfrei, als auch die Methoden der Oxydation mit Kupfer wenig scharf, da sich nach den verschiedenen Angaben der Autoren nur 2—5 Proz. Methylalkohol nachweisen lassen.

Die Oxydation mit glühendem Kupfer bietet jedoch auch noch andere Bedenken. Es ist schon von verschiedenen Seiten festgestellt worden, daß unter dem Einfluß hoher Temperaturen aus Äthylalkohol und anderen organischen Substanzen durch pyrogenen Zerfall Formaldehyd entsteht. So berichten S. P. Mulliken, J. W. Brown und P. R. French in einer Abhandlung „Über die Wichtigkeit[3]) des Formaldehyds als Produkt der teilweisen Verbrennung organischer Verbindungen“, daß bei der langsamen Verbrennung nach der Methode von Loew die verschiedensten aliphatischen Verbindungen meßbare Mengen von Formaldehyd (bis zu 5 Proz.) liefern. Da die Methode von Loew[4]) darin besteht, daß man die Dämpfe der genannten Verbindungen im Gemisch mit Luft über glühenden, oberflächlich oxydierten Kupferdraht leitet, so sind hier fast dieselben Verhältnisse gegeben wie bei dem Eintauchen der glühenden Kupferspirale in das Alkoholgemisch. Ferner hat A. Jorissen[5]) gefunden, daß beim langsamen Verglimmen von Baumwolle und Filtrierpapier sowie beim Verbrennen von Alkohol Formaldehyd entsteht.

Diese Umstände gaben uns Veranlassung, Versuche anzustellen, den Methylalkohol unter Vermeidung hoher Temperaturen durch andere Oxydationsmittel in Formaldehyd überzuführen; gleichzeitig waren wir bestrebt, ein geeignetes Reagenz auf Formaldehyd auszuwählen.

Nachweis des Formaldehyds.

Bekanntlich wird als charakteristisches und äußerst empfindliches Reagenz auf Morphin eine Lösung von Formaldehyd in Schwefelsäure

[1]) Ann. chim. appl. 4, 156.
[2]) Amer. Journ. Pharm. 77, 101—106 (1905).
[3]) Amer. Chem. Journ. 25, 111—117.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie 33, 324.
[5]) Journ. pharm. de Liège 1897, 4, 257—261; Zeitschr. f. Untersuchung von Nahrungs- u. Genußmitteln I, S. 356—357.

verwendet. Umgekehrt haben Jorissen und andere eine Lösung von Morphin in Schwefelsäure zum Nachweis des Formaldehyds empfohlen.

Als geeignetste Ausführungsform der Reaktion erwies sich nach unseren Versuchen die folgende:

5 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden mit 1 ccm der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit unter Abkühlung gemischt, alsdann fügt man 2.5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0.2 g salzsaurem Morphin in 10.0 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, mischt durch Umrühren mit einem Glasstabe sehr gut und beobachtet die auftretende Färbung.

Mit wässerigen Formaldehydlösungen verschiedener Konzentrationen wurden folgende Färbungen beobachtet:

a) 1 Proz. Formaldehyd. Die Flüssigkeit färbt sich innerhalb einer halben Minute deutlich violett, nach zwei Minuten ist sie undurchsichtig, tief dunkelviolettrot;

b) 0.1 Proz. Formaldehyd. Innerhalb einer Minute deutlich violett, nach drei Minuten tief dunkelviolett, nach acht Minuten undurchsichtig;

c) 0.01 Proz. Formaldehyd. Innerhalb zehn Minuten deutlich violette Färbung, die im Laufe der Zeit stärker wird;

d) 0.005 Proz. Formaldehyd. Innerhalb 15 Minuten deutlich violett;

e) 0.001 Proz. Formaldehyd. Nach einer Stunde noch eben wahrnehmbare Violettfärbung.

Es läßt sich mithin mittels dieser Reaktion noch $\frac{1}{100}$ mg Formaldehyd in einer Verdünnung 1 : 100000 nachweisen.

Acetaldehyd gibt mit dem Reagenz nicht charakteristische gelbe Färbungen. Zum Vergleich wurde die Empfindlichkeit der oben beschriebenen Reaktionen mit Phloroglucin und Resorcin geprüft. Es ergab sich, daß die Resorcinreaktion schon bei einer Verdünnung von 1 : 20000 versagt, die Phloroglucinreaktion dagegen in der Schärfe mit der Morphiumreaktion übereinstimmt.

Die Morphiumreaktion besitzt aber den Vorteil der Eindeutigkeit; ferner läßt sie sich leichter beobachten als die schnell vergängliche Phloroglucin- und die schwer zu beurteilende Resorcinreaktion.

Auf Grund der vorstehenden Versuche erscheint uns die Morphinschwefelsäurereaktion des Formaldehyds für den Nachweis dieses am brauchbarsten.

Überführung von Methylalkohol in Formaldehyd.

Unseres Wissens ist nur einmal, und zwar von Sanglé-Ferrière und Cuniasse[1]) der Versuch gemacht worden, das glühende Kupfer durch ein anderes Oxydationsmittel zu ersetzen. Die Verfasser geben eine Methode zum Nachweis von Methylalkohol im Absinth an. Sie versetzen 50 ccm des alkoholischen Destillats mit 1 ccm Schwefelsäure und 5 ccm

[1]) Ann. chim. anal. appl. 8, 82—83.

einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung, warten einige Minuten, geben, wenn das Rot des Permanganats nicht ganz verschwinden sollte (was bei der geringen angewendeten Permanganatmenge ausgeschlossen ist. Verf.), 1—2 Tropfen einer konzentrierten Tanninlösung hinzu, machen mit Soda eben alkalisch und filtrieren. Das Filtrat wird mit Phloroglucinlösung auf Formaldehyd geprüft.

Bei der Nachprüfung dieser Methode fanden wir, daß sie in der vorliegenden Form absolut unbrauchbar ist. Wir behandelten Alkohol von 80 Volumproz., welcher mit 3 Volumproz. Methylalkohol versetzt war, genau in der angegebenen Weise. Das Filtrat gab mit Phloroglucin keine Reaktion, bei der Morphiumreaktion trat erst nach langem Stehen eine schwache Violettfärbung auf.

Es wurden nun die verschiedensten Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Mennige, Quecksilberoxyd, Ammoniumpersulfat, Brom, Chlorkalk in den Bereich der von uns angestellten Versuche gezogen, ohne jedoch irgendwie befriedigende Resultate zu erzielen. Endlich wurde auf das Kaliumpermanganat zurückgegriffen. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die Oxydation in stark saurer Lösung die günstigsten Bedingungen bietet. Ferner stellte es sich heraus, daß die von den oben zitierten Autoren angewendete Permanganatmenge beträchtlich zu gering im Verhältnis zu der vorhandenen Alkoholmenge ist, es wird eben nur der leichter oxydierbare Äthylalkohol angegriffen. Weitere Versuche lehrten, daß Formaldehyd allein in kurzer Zeit durch überschüssiges Kaliumpermanganat in saurer Lösung völlig zerstört wird, daß dagegen eine nachweisbare Menge desselben erhalten bleibt, wenn man eine äthylalkoholische Lösung des Formaldehyds mit einer zur vollständigen Oxydation des Alkohols ungenügenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Endlich wurde festgestellt, daß durch die Oxydation eines Gemisches von Methyl- und Äthylalkohol mit einer gewissen, nicht zu kleinen, aber unzureichenden Permanganatmenge in stark saurer Lösung deutlich nachweisbare Mengen Formaldehyd entstehen, wenn man die Oxydation unter Abkühlung bewirkt.

Auf Grund der so gewonnenen Erfahrungen stellte sich die folgende Versuchsanordnung zum Nachweis des Methylalkohols im Äthylalkohol als zweckmäßig heraus:

> 1 ccm des zu untersuchenden Alkoholgemisches wird in einem Reagenzglase mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 Proz.) gemischt. Man taucht das Reagenzglas in kaltes Wasser und fügt unter beständigem Umschwenken und Kühlen nach und nach 1 g sehr fein zerriebenes Kaliumpermanganat hinzu. Die violette Farbe des Permanganats verschwindet sehr schnell; die ganze Operation erfordert etwa 5 Minuten. Man filtriert alsdann durch ein kleines trockenes Filter vom Braunstein ab und erhitzt das gewöhnlich schwach rot gefärbte Filtrat vorsichtig 20—30 Sekunden lang bis zum gerade beginnenden Sieden; hierbei tritt Entfärbung ein und der Acetaldehyd ist zum größten Teil entfernt. Die Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen in oben angegebener Weise mit Morphium-Schwefelsäure auf Formaldehyd geprüft.

Um die Empfindlichkeit dieser Nachweismethode zu prüfen, wurden Gemische von Äthylalkohol mit 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 und 3proz. Methylalkohol zur Untersuchung herangezogen.

Erwähnt sei, daß im Gegensatz zu der Oxydation mit glühendem Kupfer reiner Äthylalkohol, diesem Permanganatverfahren unterworfen, keine Färbungen verursacht, welche zu Zweifeln Veranlassung geben könnten.

Die Beobachtungsdauer der entstehenden Färbung wurde auf 20 Minuten beschränkt.

a) 0.2 Proz. Methylalkohol. Nach 20 Minuten war eine deutliche Violettfärbung nicht zu beobachten.

b) 0.5 Proz. Methylalkohol. Nach 20 Minuten schwach, aber deutlich violett.

c) 1.0 Proz. Methylalkohol. Nach 20 Minuten intensiv rotviolett.

d) 2.0 Proz. Methylalkohol. Färbung beginnt innerhalb 3 Minuten, nach 20 Minuten rotviolett.

e) 3.0 Proz. Methylalkohol. Färbung beginnt innerhalb 2 Minuten, nach 20 Minuten intensiv rotviolett.

Es lassen sich mithin nach diesem Verfahren 0.5—1.0proz. Methylalkohol im Gemisch mit Äthylalkohol mit voller Sicherheit nachweisen. Vergleichsweise wurde das Verfahren der Oxydation mit glühender Kupferspirale geprüft. Hierbei wurde Wert auf die Feststellung gelegt, ob die oben geäußerten theoretischen Bedenken, welche sich wegen der Möglichkeit der Formaldehydbildung aus Äthylalkohol durch pyrogenen Zerfall gegen die Oxydation mit glühendem Kupfer geltend machen lassen, auch in der Praxis berechtigt sind. Nach den diesseits gewonnenen Erfahrungen ist dies der Fall.

Reiner Äthylalkohol, im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt, wurde in oben angegebener Weise durch sechsmaliges Eintauchen der rotglühenden Kupferspirale oxydiert.

Mit dem Filtrat wurde nach dem sorgfältig vorgenommenen Wegkochen des Acetaldehyds die Reaktion auf Formaldehyd angestellt.

a) Alkalische Phloroglucinlösung gab eine deutliche, innerhalb 1—2 Minuten verschwindende Rotfärbung.

b) Bei der Resorcinreaktion entstand eine gelbe Zone, über welcher sich in einigen Fällen innerhalb einiger Minuten eine schwach rosa Zone bildete.

c) Mit Morphium-Schwefelsäure entstand innerhalb 30 Minuten eine Violettfärbung.

Äthylalkohol mit 0.5 Proz. Holzgeist gab Reaktionen, welche sich von den des reinen Äthylalkohols nicht unterscheiden lassen.

Auch 1 Proz. Methylalkohol lieferte Reaktionen, die im Vergleich mit denen des reinen Äthylalkohols keinen Schluß auf die Anwesenheit von Formaldehyd bzw. Holzgeist zulassen.

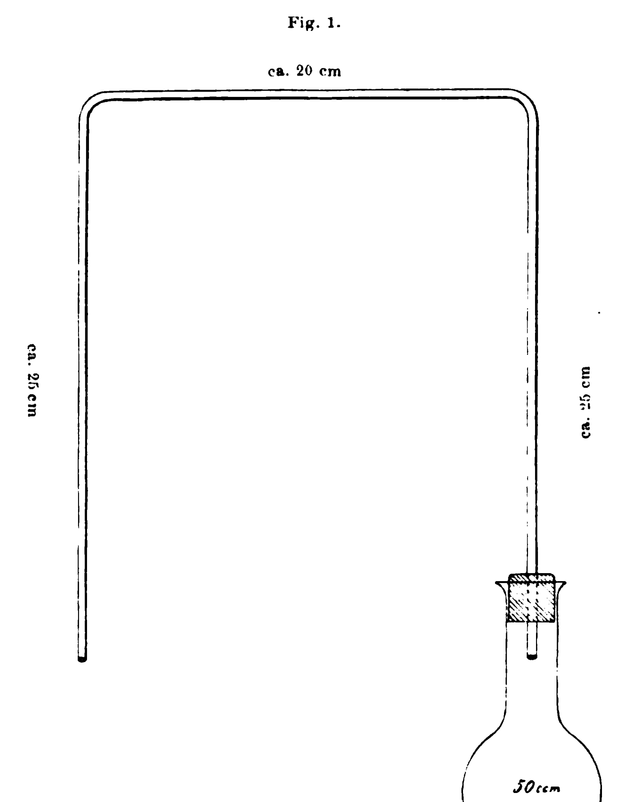
So entstand mit Phloroglucin eine innerhalb 1—2 Minuten verschwindende mäßige Rotfärbung. Die Resorcinreaktion war keineswegs stärker als in einigen Fällen bei reinem Äthylalkohol, auch die Morphiumschwefelsäurereaktion war sehr schwach und absolut nicht mit der

intensiven und eindeutigen Reaktion vergleichbar, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wird.

Es sei übrigens noch besonders darauf hingewiesen, daß Acetaldehyd allein schon mit alkalischer Phloroglucinlösung eine Reaktion gibt, die Formaldehyd vortäuschen kann.

Diese Versuche zeigen somit, daß einerseits bei der Oxydation mit glühendem Kupfer die Gefahr vorliegt, Reaktionen zu erhalten, welche bei Abwesenheit von Methylalkohol denselben vortäuschen, daß andrer-

Fig. 1.



seits aber bei Gegenwart von Methylalkohol bei weitem nicht diejenige Menge Formaldehyd entsteht, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wird. Die meisten Autoren vermögen ja auch nur 5proz. Methylalkohol bei der Oxydation mit Kupfer nachzuweisen.

Wir sind nun in der Lage, auf Grund dieser Erfahrungen folgende Methode für den Nachweis von Methylalkohol in Tinkturen und anderen Spirituspräparaten zu empfehlen.[1])

---

[1]) Diese Methode hat bekanntlich auch in dem Ministerialerlaß vom 20. Juni 1905 „betreffend den Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltigen Arzneimitteln" Aufnahme gefunden. (Siehe u. a. Apotheker-Zeitung 1905, S. 569/570.)

10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden in einem 50 ccm fassenden Kölbchen, auf welches ein als Dephlegmator und Kühler wirkendes doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr mittels eines durchbohrten Gummistopfens aufgesetzt ist (siehe Abbildung pag. 253) und welches auf einem doppelten Drahtnetz steht, sehr langsam und vorsichtig mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Das Destillat wird in einem kleinen, in zehntel Kubikzentimeter geteilten Meßzylinder aufgefangen. Man destilliert genau 1 ccm ab und leitet die Destillation so, daß diese Menge innerhalb 4—5 Minuten übergeht; bei zu schnell geleiteter Destillation ist das Destillat heiß und es können alsdann Verluste an Holzgeist eintreten.

Das Destillat wird mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure (2 Proz.) gemischt und in ein weites Reagenzglas übergeführt. Man trägt alsdann in die Flüssigkeit unter guter Kühlung des Reagenzglases (durch Eintauchen in kaltes Wasser) und stetem Umschütteln nach und nach 1 g sehr fein zerriebenes Kaliumpermanganat ein. Nachdem die Violettfärbung der letzten Portion verschwunden ist, filtriert man durch ein kleines, trockenes Filter in ein Reagenzglas, erhitzt das meist rötlich gefärbte Filtrat 20—30 Sekunden bis zum schwachen Sieden, kühlt alsdann ab und mischt 1 ccm der nun farblosen Flüssigkeit in einem Reagenzglase unter gutem Kühlen mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Zu der abgekühlten Mischung werden alsdann 2.5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0.2 g salzsaurem Morphin in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefügt. Da diese Flüssigkeiten sich durch Schütteln schwer mischen, bewirkt man die Mischung durch sorgfältiges Rühren mit einem Glasstab. Man läßt nun bei Zimmertemperatur 20 Minuten stehen und beobachtet alsdann die Färbung der Flüssigkeit. Enthielt das ursprüngliche Präparat mindestens 0.5 Proz. Methylalkohol, so ist die Flüssigkeit intensiv violett bis rotviolett gefärbt. Gelbliche oder bräunliche Färbungen bleiben unberücksichtigt.

Um die Reaktion kennen zu lernen, empfiehlt es sich, eine Mischung von 99 Volumen Äthylalkohol und 1 Volumen Methylalkohol herzustellen und 1 ccm hiervon genau in derselben Weise zu behandeln, wie es oben für das Destillat angegeben ist. Erhält man bei der Untersuchung eines Alkoholpräparates eine gleiche oder stärkere Reaktion, wie mit dem 1 proz. Methylalkohol, so ist die Gegenwart von Methylalkohol sicher erwiesen.

In der angegebenen Weise wurden eine Reihe von Tinkturen und Spirituspräparaten mit und ohne Holzgeistzusatz geprüft. Verwendet wurden sowohl von J. D. Riedel, Berlin bezogene, als auch selbst hergestellte Präparate. Wir setzten teils selbst reinen Methylalkohol in wechselnden Mengen bis zu 3 Proz. hinzu, teils wurden die von genannter Firma in den Handel gebrachten, mit durch rohen Holzgeist denaturiertem Weingeist hergestellten Präparate herangezogen. Die Ergebnisse waren absolut sicher und eindeutig bis auf einen Fall, in welchem es sich zweifellos um die unbeabsichtigte Verunreinigung einer Tinktur mit kleinen Mengen Holzgeist handelte. Es war dies eine Benzoëtinktur, welche, trotzdem sie als mit reinem Weingeist hergestellt deklariert war, doch eine schwache

Holzgeistreaktion gab. Diese Reaktion war schwächer als sie bei einer mit 0·5 Proz. reinem Methylalkohol versetzten Benzoëtinktur eintritt. Die zur Kontrolle angestellte Acetonreaktion trat gleichfalls, und zwar mit großer Schärfe ein. Eine andere reine, aus einer Apotheke bezogene Benzoëtinktur hingegen gab ebenso wie ein selbst hergestelltes Präparat weder eine Reaktion auf Holzgeist, noch eine solche auf Aceton.

Tinctura Jodi muß vor der Destillation entfärbt werden. Zu diesem Zwecke werden 10 ccm Jodtinktur im Destillationskolben mit 5 ccm Wasser und 2 g fein zerriebenem Natriumthiosulfat versetzt und bis zur Entfärbung geschüttelt. Alsdann destilliert man wie bei den übrigen Präparaten 1 ccm ab.

Zur Prüfung von Spiritus oder Spiritus aethereus auf Holzgeist wird 1 ccm dieser Präparate direkt verwendet unter Umgehung der Destillation.

Wir überzeugten uns auch bei verschiedenen Tinkturen und anderen Spirituspräparaten, daß, wie nach unseren oben beschriebenen, an reinem Alkohol und Alkoholgemischen angestellten Versuchen nicht anders zu erwarten war, die Methode der Oxydation mit glühendem Kupfer und der Nachweis von gebildetem Formaldehyd durch Phloroglucin oder Resorcin unzuverlässig ist.

Die vorstehend empfohlene Methode der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Anwendung der Morphin-Schwefelsäurereaktion für den Formaldehydnachweis kann hingegen als genügend sicher und einfach bezeichnet werden, um zur Prüfung von Spirituspräparaten auf Methylalkohol Anwendung zu finden.

Wie wir schon eingangs erwähnten, gründen sich die Methoden zum Nachweis des als Denaturierungsmittel dienenden rohen Holzgeistes einerseits auf den Nachweis des im rohen Holzgeist enthaltenen Methylalkohols, andrerseits auf den Nachweis der Beimengungen des rohen Holzgeistes, also in erster Linie des Acetons und Äthylalkohols.

Wir hatten uns, wie gleichfalls bereits erwähnt wurde, den Nachweis des Methylalkohols selbst zur Aufgabe gestellt. Wenn auch das von uns zu diesem Zwecke ausgearbeitete Verfahren nicht umständlich genannt werden kann, so gestaltet sich doch naturgemäß der Nachweis des Acetons noch einfacher, da dieses an sich mit charakteristischen Reaktionen ausgestattet ist und nicht erst, wie der Methylalkohol, in einen leicht reagierenden Körper übergeführt zu werden braucht. Da nun für den in Deutschland zu Denaturierungszwecken zugelassenen rohen Holzgeist ein hoher Gehalt an Aceton vorgeschrieben ist, dürfte es zur Orientierung genügen, auf Aceton zu prüfen. Fällt diese Prüfung negativ aus, so ist die Abwesenheit von rohem Holzgeist, wie er in Deutschland als Denaturierungsmittel vorgeschrieben ist, erwiesen. Fällt dagegen die Prüfung auf Aceton positiv aus, so ist aus Gründen, die im folgenden erörtert werden sollen, zur endgültigen Entscheidung auch auf Methylalkohol zu prüfen.

Die Prüfung auf Aceton wird nach dem bereits erwähnten Ministerialerlaß vom 20. Juni 1905 folgendermaßen ausgeführt:

Man destilliert in dem oben beschriebenen Apparat von 5 ccm des zu untersuchenden Präparates 1 ccm ab. Das Destillat wird mit

der gleichen Menge Natronlauge alkalisch gemacht und das Gemisch mit 5 Tropfen einer Lösung von $2^1/_2$ Teilen Nitroprussidnatrium in 100 Teilen Wasser versetzt. Bei Gegenwart von Aceton tritt Rötung bis Rotfärbung ein, die nach vorsichtigem Übersättigen der Natronlauge mittels Essigsäure in Violett übergeht. Enthält die Flüssigkeit kein Aceton, so nimmt sie unter gleichen Umständen eine rein gelbe Farbe an, die auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet.

Die Legalsche Reaktion auf Aceton ist schärfer als diejenige auf Methylalkohol. Man erhält sie noch einigermaßen deutlich mit einer Acetonlösung 1:1000. In Tinkturen lassen sich noch 0.1 Proz. Aceton deutlich nachweisen. Man darf jedoch nicht vergessen, daß mittels dieser Reaktion nur Aceton, nicht aber Methylalkohol nachgewiesen wird. Auch ist die Beurteilung der Legalschen Reaktion für den Ungeübten nicht immer ganz leicht, wie die Erfahrung gezeigt hat[1]), da verschiedene Stoffe, wie Acetaldehyd und Senföl, ähnlich wie Aceton mit Nitroprussidnatrium reagieren. Bei einem positiven Ausfall der Legalschen Reaktion ist daher stets zur Bestätigung noch der Nachweis des Methylalkohols nach der von uns angegebenen Methode zu erbringen.

Die Methylalkoholreaktion gestattet ferner je nach ihrer Intensität für den Geübten auch ein Urteil darüber, ob nur eine Verunreinigung mit Holzgeist wie in dem Falle der oben erwähnten Benzoëtinktur vorliegt, oder ob es sich um eine mit denaturiertem Weingeist hergestellte Tinktur handelt. Die Acetonreaktion allein gibt wegen ihrer außerordentlichen Schärfe hierüber keinen Aufschluß.

Nach dem Abschluß unserer Arbeit bzw. nach dem Erscheinen des Ministerialerlasses vom 20. Juni 1905 sind in den Fachblättern noch eine ganze Reihe von Mitteilungen über den Nachweis des rohen Holzgeistes in Spirituspräparaten veröffentlicht worden. Dieselben befassen sich zum Teil auch mit einer Kritik der in dem Ministerialerlaß vorgeschriebenen Methoden, d. i. der Legalschen Reaktion und der von uns ausgearbeiteten Reaktion auf Methylalkohol. Es möge hier eine kurze Besprechung dieser Arbeiten folgen.

Fast gleichzeitig mit dem Ministerialerlaß erschien eine Publikation von R. Peters[2]), welcher, wie vor ihm schon andere Autoren, die Legalsche Reaktion zum Nachweis des dem rohen Holzgeiste beigemischten Acetons empfahl. Peters destilliert die mit Wasser verdünnten Spirituspräparate und stellt die Reaktion mit dem Destillat an. Farblose Präparate prüft er direkt; auch gibt er ein Verfahren an, um eventuell vorhandenes Fuselöl oder Acetaldehyd zu entfernen.

Josef Kahn[3]) griff von neuem die Methode der Oxydation des Methylalkohols mit glühender Kupferspirale auf. Den gebildeten Formaldehyd weist er nach dem Mischen mit Milch und Eisenchlorid durch

---

[1]) Siehe weiter unten.

[2]) Pharm. Centralhalle 1905 (XLVI), S. 521/526.

[3]) Pharm. Zeitung 1905, S. 651 (nach Deutsch-Amerikanischer Apotheker-Zeitung).

Schichten über konzentrierte Schwefelsäure nach, wobei eine violette Zone entsteht. Naturgemäß sind gegen dieses Verfahren dieselben Bedenken geltend zu machen, die wir gegen die Oxydation mit glühendem Kupfer bereits oben ausführlich begründet haben.

Utz[1]), welcher, offenbar in Unkenntnis der diesbezüglichen Literatur, die Kahnsche Methode als neu bezeichnet, bestätigt, was bereits bekannt war, daß durch die Oxydation mit glühendem Kupfer der Nachweis von Methylalkohol geführt werden kann. Dagegen bleiben die von uns geäußerten Bedenken, daß auch in methylalkoholfreien Spirituspräparaten nach dieser Methode Methylalkohol gefunden werden kann, bestehen. Im übrigen fand Utz, daß nach Zusatz von Aceton zu äthylalkoholischen Flüssigkeiten bei Einhaltung der von Kahn gegebenen Versuchsbedingungen eine ähnliche Färbung, wenn auch nicht so schön und so intensiv wie bei Methylalkohol, eintritt.

Heyward Scudder[2]) gibt eine kritische Besprechung der bekannten Methoden des Methylalkoholnachweises. Dieser Verfasser macht gleichfalls auf den Umstand aufmerksam, daß bei der Oxydation von Äthylalkohol mit einer glühenden Kupferspirale kleine Mengen Formaldehyd entstehen können; allerdings will Verf. diese Erscheinung auch bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure sowie mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in der Kälte und in verdünnter Lösung wahrgenommen haben.

Bei den zahlreichen Versuchen, die wir selbst ausgeführt haben, haben wir jedoch keinen einzigen Fall beobachtet, in dem durch Oxydation von Äthylalkohol mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure unter den von uns angegebenen Bedingungen nachweisbare Mengen von Formaldehyd entstanden wären. Wohl haben wir aber, wie schon oben ausgeführt wurde, bei der Oxydation mit glühendem Kupfer die Bildung von Formaldehyd aus Äthylalkohol mehrfach beobachtet.

C. Leuken[3]) mahnte bezüglich der Anwendung der Legalschen Reaktion, wie sie in dem Ministerialerlaß vorgeschrieben ist, bei dem Nachweis von Aceton im Senfspiritus zur Vorsicht. Nach seinen Beobachtungen soll auch das alkalisch gemachte Destillat eines acetonfreien Senfspiritus auf Zusatz der Nitroprussidnatriumlösung Rotfärbung, wie auch nach dem vorsichtigen Übersäuern mit Essigsäure Violettfärbung geben.

Diese Beobachtung Leukens schien durch eine Mitteilung Eduard Lückers[4]) ihre Bestätigung zu finden. Lücker beobachtete bei einem Destillat aus reinem Senfspiritus gleichfalls die Acetonreaktion. Er führte diesen Umstand auf das Vorhandensein bei der Destillation mit übergegangenen Senföles zurück. Durch den Zusatz von Kalilauge wird nach des Verfassers Ansicht ein kleiner Teil des übergegangenen Senföles in der Art zersetzt, daß lösliche Sulfide entstehen, welche mit dem Nitroprussidnatrium, das ja auch ein Reagenz auf lösliche Sulfide ist, die erwähnten Farbenreaktionen geben.

[1]) Pharm. Centralhalle 1905, S. 736.
[2]) Pharmaceutical Journal 1905, S. 414—416 u. 440—442.
[3]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 609.
[4]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 725.

Aus diesen Gründen empfahl Lücker, vor der Destillation eine Entschwefelung des Senfspiritus durch einstündiges Erhitzen mit Quecksilberchlorid vorzunehmen und forderte eine Ergänzung der amtlichen Anweisung in diesem Sinne.

Bald darauf zeigte jedoch Franz Barth[1]), daß die amtliche Anweisung wohl dazu geeignet ist, Senfspiritus auf Aceton zu untersuchen, ohne dabei Gefahr zu laufen, acetonfreien für acetonhaltig zu erklären. Verf. untersuchte eine größere Anzahl selbst hergestellter, als auch bei Apothekenrevisionen vorgefundener Senfspirituspräparate. Er konnte bei der Destillation derselben auf Zusatz von Lauge und Nitroprussidnatrium wohl eine rötliche Färbung beobachten, welche jedoch nach Übersättigung mit Essigsäure in eine bräunlichgrüne überging; nur bei einzelnen trat ein violetter Übergangston auf. Fügte Verf. jedoch vor der Destillation denselben Präparaten eine minimale Menge Aceton hinzu, so entstand nach dem Verschwinden der rötlichen Farbe die charakteristische violette, welche selbst nach reichlichem Übersättigen mit Essigsäure nicht verschwand.

Die Untersuchung von Senfspiritus, welcher mit künstlichem Senföl hergestellt war, ergab, daß die Destillate desselben in hohem Grade die nämlichen Farbenerscheinungen mit Nitroprussidnatrium lieferten, wie acetonhaltige Spirituspräparate, jedoch mit dem Unterschiede, daß die violette Färbung nach reichlicher Übersättigung mit Essigsäure auch wieder verschwand. Bei Acetonzusatz blieb dagegen auch hier die Farbe bestehen.

J. Ziegler[2]) schließt sich auf Grund eigener Versuche der Ansicht Barths (siehe oben) an, daß es wohl möglich ist, nach der amtlichen Anweisung Senfspiritus auf Aceton zu prüfen, ohne dabei im Zweifel zu sein, ob man es mit acetonfreiem oder acetonhaltigem Senfspiritus zu tun hat. Nach des Verfassers Ansicht kommt es hauptsächlich darauf an, das Verhalten beim Übersättigen mit Essigsäure zu beobachten. Tritt Violettfärbung ein und bleibt sie bestehen, so ist Aceton vorhanden, entsteht dagegen eine grünliche Färbung, so ist die Abwesenheit von Aceton erwiesen.

Derselbe Verfasser beweist später[3]) noch an der Hand einer Reihe von Beispielen die Brauchbarkeit des amtlich vorgeschriebenen Acetonnachweises.

Endlich haben Fendler und Mannich[4]) durch eigene Versuche gleichfalls nachgewiesen, daß die amtliche Prüfungsmethode bei sachgemäßer Handhabung keinen Anlaß zu Irrtümern geben kann.

B. Hamberger[5]) machte die Beobachtung, daß das amtliche Denaturierungsmittel (acetonhaltiger Methylalkohol) sich in Berührung mit Ätzkali, Ätznatron oder Natronkalk gelb färbt. Ebenso verhielt sich mit rohem

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 758.
[2]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 779.
[3]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 822.
[4]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 788/789.
[5]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 810.

Holzgeist denaturierter Alkohol sowie das aus demselben erhaltene Destillat. Nicht denaturierter Spiritus blieb farblos. Verfasser stellte einen gleichen Versuch mit den eventuell in Betracht kommenden farblosen Präparaten, nämlich Spiritus Sinapis, — Formicarum, — Lavendulae, — Cochleariae, — camphor., — Angelic. comp. an und fand, daß nur allein Spirit. Ang. comp. sich nach einiger Zeit gelblich färbt, während die anderen sämtlich farblos blieben. Es färbten sich dagegen alle Präparate, die aus mit Holzgeist versetztem Spiritus hergestellt waren, mit festen Ätzalkalien nach kurzer Zeit mehr oder weniger gelb.

Verf. läßt noch die Frage offen, ob auch die gefärbten Präparate, Tinkturen usw., bzw. deren Destillate sich auf diese Weise prüfen lassen und stellt weitere Mitteilungen in Aussicht.

Wir halten es für wenig aussichtsvoll, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, da die Gelbfärbung von vielen Zufälligkeiten abhängig sein dürfte; ist es doch bekannt, daß alkoholische Kalilauge, selbstverständlich mit reinem Alkohol hergestellt, manchmal schon nach kurzer Zeit Gelbfärbung annimmt, während sie in anderen Fällen lange farblos bleibt.

J. Gadamer[1]) veröffentlicht eine Studie über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in pharmazeutischen Präparaten, welche nach Angabe des Verfassers hauptsächlich der Anregung zur Ausarbeitung von Prüfungsvorschriften durch den praktischen Apotheker dienen soll. Da die Arbeit ein praktisches Ergebnis nicht gehabt hat, so sei auf dieselbe hier nur verwiesen. Bemerkt sei jedoch, daß Verfasser beobachtet zu haben glaubte, daß der Nachweis von Aceton und Methylalkohol nach der amtlichen Methode bei mit denaturiertem Spiritus hergestelltem Ameisenspiritus versage. Später hat jedoch Gadamer selbst diese Angabe als irrtümlich berichtigt.[2]) Es stellte sich heraus, daß von ihm selbst mit denaturiertem Weingeist hergestellter Ameisenspiritus auch nach fünfmonatlicher Aufbewahrung sowohl die Aceton- als auch die Methylalkoholreaktion mit unverminderter Schärfe gab, so daß die zuerst veröffentlichten negativen Befunde offenbar auf eine Verwechslung seitens der Bezugsquelle zurückzuführen sind.

Friedrich Eschbaum[3]) gibt eine „Kritik der amtlichen Prüfungsmethoden der Spirituspräparate". Verfasser ist gleichfalls von der Brauchbarkeit der amtlichen Methoden überzeugt, hätte es jedoch lieber gesehen, daß die von ihm empfohlene, noch einfachere Methode: die Nitroprussidprobe mit dem Spirituspräparat direkt anzustellen, vorgezogen worden wäre. Im übrigen sei auch auf diese Arbeit verwiesen.

Endlich liegt noch eine Mitteilung von Ernst Schmidt und Rudolf Gaze[4]) „Über den Nachweis des mit Holzgeist denaturierten Spiritus in Tinkturen etc." vor. Die Verfasser empfehlen die Legalsche Reaktion und die Jodoformreaktion beim Nachweis des

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 807/810.
[2]) Apotheker-Zeitung 1905, S. 1044.
[3]) Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. 1905 (XV), 353—358.
[4]) Archiv der Pharmazie, Bd. 243, S. 555—558 (6. November 1905).

Acetons. Die Kupferspiralmethode, welche oben mehrfach besprochen ist, halten die Verfasser in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen nicht für empfehlenswert. Bei Senfspiritus, welcher mit altem, stark gelbgefärbtem oder mit künstlichem, stark gefärbtem Senföl hergestellt war, wurde eine deutliche Legalsche Reaktion beobachtet, obgleich die Gegenwart von Aceton ausgeschlossen war. Verf. führen diesen Umstand auf einen Gehalt an fremden Schwefelverbindungen oder an Schwefel zurück und schlagen daher vor, Senfspiritus und Spiritus Cochleariae unter Zusatz von Kalilauge zu destillieren.

So beachtenswert dieser Vorschlag ist, scheint diese Vorsichtsmaßregel doch nicht unbedingt notwendig zu sein, wenn man die von Barth, Ziegler und uns angegebenen Vorsichtsmaßregeln berücksichtigt.

Aus der vorstehenden Literaturübersicht dürfte zur Genüge hervorgehen, daß die in dem Ministerialerlasse vom 20. Juni vorgeschriebenen Methoden zum Nachweis von rohem Holzgeist in Spirituspräparaten den Anforderungen der Praxis genügen. Der Acetonnachweis mittels der Legalschen Reaktion ist als Ausleseréaktion zu handhaben. Fällt diese Reaktion negativ aus, so ist die Abwesenheit von rohem Holzgeist, wie er in Deutschland zu Denaturierungszwecken vorgeschrieben ist, erwiesen. Andernfalls wird man zum endgültigen Nachweis die gleichfalls amtlich vorgeschriebene, von uns ausgearbeitete Methylalkoholreaktion heranziehen.

---

73. Zur Kenntnis des Sekretes von Butyrospermum Parkii (der sogenannten Karite-Gutta).

Von G. Fendler.

Unter den natürlichen Ersatzmitteln für Guttapercha, den „Pseudo-Guttas", wie diese mehr oder weniger guttaperchaähnlichen Stoffe von James Collins genannt wurden, beansprucht die sogenannte Karite-Gutta neuerdings erhöhtes Interesse.

Die Karite-Gutta, auch Gutta Shea, Schi-Gutta genannt, stammt von Butyrospermum Parkii Kotschy, dem Schibutterbaum oder Schibaum, aus der Familie der Sapotaceae. Dieser Baum ist im Innern Afrikas heimisch, und zwar (nach Semler[1]) nördlich der eigentlichen Waldzone, d. h. hauptsächlich in den Haussaländern und im eigentlichen Sudan, aber auch noch im oberen Guinea, z. B. im Togogebiet, wenn man von den Küstenstrecken absieht; seine Verbreitung reicht demnach von dem Quellgebiet des Niger bis zum weißen Nil.

Die eigentliche Bedeutung des Karite-Baumes als Nutzpflanze beruht bisher in dem Fettgehalt seiner Früchte, welche nach Marckwald und F. Frank[2]) 27—30 Proz. beträgt. Dieses Fett ist als Schibutter,

[1]) Semler, Tropische Agrikultur, II. Aufl., Bd. II, S. 543.
[2]) Notizblatt des Königl. botan. Gartens u. Museums z. Berlin 1904, S. 126.

Galam- oder Karitebutter bekannt, es ähnelt in seinen äußeren Eigenschaften, im Geruch und Geschmack der Kakaobutter, mit welcher es die Eigenschaft gemeinsam hat, schwer ranzig zu werden. Nach Graf Zech[1]) ist der Verbrauch an Schibutter im Haushalte der westafrikanischen Inlandsstämme so bedeutend, daß man ihn mit dem Verbrauch an Olivenöl in Italien vergleichen kann. Nach Semler (l. c.) ist der Schibaum für das Innere des nördlichen tropischen Afrikas so wichtig, wie die Ölpalme für die Westküste. Er wird aber ebensowenig kultiviert wie diese. Als Ausführprodukt spielt nach Busse[2]) die Schibutter bisher nur im Handel mit den afrikanischen Nachbarländern eine Rolle. Nach der amtlichen Denkschrift für 1903 wurden im Jahre 1902 rund 40600 kg, 1903 rund 32800 kg von Togo ausgeführt; nur verschwindende Mengen sind davon nach Deutschland gegangen, alles andere in die Nachbargebiete, wohl vorwiegend in die Goldküstenkolonie. Semler (l. c.) hält es in Anbetracht der regelmäßigen sehr großen Ernten, welche der Schibaum und die Ölpalme hervorbringen, und des steigenden Begehrs nach den betreffenden Ölen für sehr wahrscheinlich, daß rationell geleitete Plantagen dieser beiden Bäume sich ebensogut rentieren werden, wie die Pflanzungen der Kokospalme. Ebenso befürwortet Graf Zech (l. c.) die Anlage von Schischonungen. Busse (l. c.) empfiehlt die Einführung und Anschonung des Baumes in Deutsch-Ostafrika.

Besitzt der Schibaum mithin schon als fettliefernde Pflanze großen Wert, so würde seine Bedeutung sich noch ganz beträchtlich steigern, falls der in seinem Milchsaft enthaltene guttaperchaähnliche Stoff sich als Ersatzmittel der Guttapercha brauchbar erwiese.

Über die Karite-Gutta sind hin und wieder Mitteilungen in der Literatur aufgetaucht; zu einem abschließenden Urteil über dieses Produkt ist man jedoch bisher nicht gelangt.

Sir Joseph Hooker scheint der erste gewesen zu sein, welcher die Karite-Gutta als Ersatzmittel für Guttapercha empfohlen hat[3]) (1878). Im Jahre 1885 tritt E. Heckel[4]) für die Verwendung dieses Produktes ein und berichtet noch im selben Jahre gemeinschaftlich mit Fr. Schlagdenhauffen[5]) über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Karite-Gutta. Diese wird von den Verfassern folgendermaßen beschrieben:

„Die Gutta von Bassia Parkii[6]) besteht aus dichten, festen Massen; sie ist faserig und bezüglich der Struktur und Zähigkeit der roten Borneo-Gutta vergleichbar. Ihre Dichte beträgt 0.976, während Payen für die Handelsgutta die Dichte 0.975—0.980 angibt. Sie wird durch Reiben ebenso leicht elektrisch wie jene und kann mithin ebensogut als Isolierungsmittel dienen. Sie erweicht in heißem Wasser wie gewöhnliche Gutta und wird wie diese nahe der Siedetemperatur des Wassers klebrig.

---

[1]) Tropenpflanzer 1903, S. 414.

[2]) Walter Busse, Über einige Ergebnisse meiner Reise nach Togo und Kamerun.

[3]) Obach, Die Guttapercha (Verl. v. Steinkopf & Springer, 1899).

[4]) Compt. rend. 1885, Bd. 100, S. 1238—1239.

[5]) Compt. rend. 1885, Bd. 101, S. 1069—1070.

[6]) Bassia Parkii ist identisch mit Butyrospermum Parkii.

In chemischer Beziehung bestehen indessen einige Unterschiede, denn die beiden Produkte verhalten sich gegen Lösungsmittel nicht gleich. Die Bassia-Gutta gibt an Petroläther, Äther, Terpentinöl und kochende Essigsäure weniger lösliche Bestandteile ab als gewöhnliche Gutta; außerdem hinterlassen diese Flüssigkeiten beim Verdunsten nicht die gleichen Produkte. Die Rückstände aus Bassia-Gutta sind pechartig, während diejenigen der Handelsgutta gewissermaßen einen nicht klebenden Firnis darstellen.

Dagegen verhalten sich die beiden Sorten fast gleich gegen Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin, kalten und kochenden Alkohol, wie folgende Tabelle zeigt:

	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Benzin	Äther
Handelsgutta Nr. 1	99.72	98.60	93.50	40.8
Bassia-Gutta	97.92	98.28	92.80	20.1
	Petroläther	Terpentinöl	Siedende Essigsäure	Siedender Alkohol
Handelsgutta Nr. 1	34.0	20	19.2	7
Bassia-Gutta	18.1	8	12.8	7

Die besten Lösungsmittel sind Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in zweiter Linie Benzin."

Heckel und Schlagdenhauffen (l. c.) haben ferner versucht, in der von Payen angegebenen Weise durch sukzessives Behandeln mit kaltem und heißem Alkohol den Gehalt an Alban und Fluavil zu bestimmen.

Sie mazerierten zunächst mit kaltem 95prozentigen Alkohol und behandelten die so extrahierte Guttapercha alsdann mit kochendem Alkohol. Bei der ersten Operation soll das Fluavil, ein gelbliches, durchscheinendes, bei 60° weiches, bei 100° flüssiges Harz, durch die zweite das Alban, ein krystallinisches, erst bei 160 schmelzendes Harz gelöst werden. Der ungelöste Anteil wurde als Gutta in Rechnung gestellt.

Die Verfasser heben hervor, daß sie bei diesem Verfahren für die Bornea-Gutta keine mit den von Payen angegebenen identischen Resultate erhalten konnten. Sie stellten ihre Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammen.

	Bornea-Gutta (roh)		Bassia-Gutta (roh)	Mit Schwefelkohlenstoff gereinigte Guttas	
	Nr. 1	Nr. 2		Handels-Gutta Nr. 1	Bassia-Gutta
Gutta . . .	92	91.5	91.5	92	91.5
Alban . . .	6	6.5	5.5	5.8	6
Fluavil . .	2	3	3	2.2	2.5

Der von den Verfassern gefundene Aschengehalt betrug für Bassia-Gutta 1.20 Proz., für Handels-Gutta 1.26 Proz. Es werden in der Originalarbeit noch ausführliche Angaben über die Zusammensetzung der Asche gemacht, was für uns jedoch ohne Interesse ist.

Heckel und Schlagdenhauffen kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß, daß die beiden Produkte annähernd identisch sind. Sie haben außerdem das Gutachten eines Arbeiters eingeholt, welcher in einer Buchdruckerei zu Nancy ständig mit der Anfertigung von Formen für die Galvanoplastik beschäftigt war, und dieses lautet dahin, daß die

Bassia-Gutta sich ebensogut in Wasser kneten läßt wie die typischen Handelssorten, sowie, daß die damit hergestellten Formen sich in nichts von denjenigen aus bester Pariser Gutta unterscheiden.

Nach J. R. Jackson[1]) enthält das Fett des Shea-Butterbaumes, welches im großen Maßstabe zur Seidenfabrikation verwendet wird, 0.5 bis 0.7 Proz. eines Kohlenwasserstoffs, der der Gutta ähnlich sein soll. Eine Probe der geronnenen Milch des Baumstammes wurde vom Verfasser geprüft; ebenso etwas Gutta aus der Shea-Butter und etwas leicht gegorene Gutta des Stammes. Diese Proben rührten von Mustern her, die George Goldie von der Niger-Gesellschaft einige Jahre vorher von Westafrika an das Kew-Museum sandte. Zwei der Proben enthielten zirka 1.4 Proz. einer der Gutta ähnlichen Substanz, die aber weder Festigkeit noch Zähigkeit hatte und mehr wachsartig war.

Das Material könnte nach Jackson somit die Guttapercha kaum ersetzen, außer vielleicht für einige Spezialzwecke. Indessen sei kein endgültiges Urteil über die Substanz zu fällen, bevor sie nicht in vollkommen frischem und unberührtem Zustande untersucht worden sei.

Serullas und Hourant[2]) schlagen vor, die Gutta Shea mittels Toluol aus dem Rohmaterial auszuziehen und den Kohlenwasserstoff aus der Lösung mittels Aceton zu fällen, ebenso wie sie die gewöhnliche Gutta aus den Blättern extrahieren.

Auch von Rancon (1891) und von Coppin (1893)[3]) ist die Karite-Gutta untersucht worden; letzterer stellt dem Produkt eine gute Prognose. 1897 sprach sich die Handelskammer in Havre dahin aus, daß das Produkt stark mit Fremdkörpern versetzt, sonst jedoch bei sorgfältiger Gewinnung durchaus geeignet sei, Guttapercha zu ersetzen.

Von Marseiller Händlern wurde das Produkt als rein und durchaus brauchbar bezeichnet, wogegen die Handelskammer dieser Stadt wieder es vollkommen wertlos nannte.[3])

Die 1900 von M. Vuillet aus den landwirtschaftlichen Stationen am oberen Senegal und mittleren Niger nach Frankreich übersandten Muster wurden bei der Untersuchung als mangelhaft befunden.

Man führte das auf eine fehlerhafte Koagulationsmethode zurück und tadelte auch, daß das Produkt zahlreiche Holzteile enthalte, dazu, daß es nicht genügend getrocknet und ausgepreßt sei, so daß durch das in ihm enthaltene Wasser das Eintreten einer Gärung begünstigt werde, alles Eigenschaften, die geeignet seien, den Handelswert desselben zu vermindern. Auch sei das Verhältnis des Harzes zur Gutta ein zu ungünstiges und selbst das harzfreie Produkt entspräche in seinen Eigenschaften nicht einer reinen Gutta.[4])

Ende 1904 berichteten Frank und Marckwald[5]) „Über die guttaperchahaltige Substanz aus dem Harz des Karitebaumes". Die diesen Verfassern vorliegende Probe bildete einen rundlichen Klumpen von etwa

---

[1]) Siehe Obach (l. c.)
[2]) Siehe Obach (l. c.)
[3]) Siehe Gummizeitung 19, S. 335.
[4]) Siehe Gummizeitung 19, S. 335.
[5]) Siehe Gummizeitung 19, S. 167.

3 cm Durchmesser; auf der Außenfläche war er von Pflanzenteilen braun gefärbt. Beim Zerschlagen zeigte sich eine Fläche, auf der ganz weiße Harzkügelchen mit braunen und mit Holzteilchen abwechselten, wodurch ein marmorartiges Aussehen bewirkt wurde.

Die Harzteilchen ließen sich mit dem Nagel leicht ritzen. Die Zusammensetzung war folgende:

Guttaartige Substanz	25.20	Proz.
Harzartige "	57.13	"
Pflanzenteile etc.	5.76	"
Mineralische Bestandteile	6.87	"
Wasser	5.04	"

Durch Behandeln mit Chloroform, Filtrieren der Lösung und Eindampfen des fast wasserhellen Filtrates erhielten Frank und Marckwald einen fast durchsichtigen Kuchen, der beim Reiben opak wurde. Beim Ausziehen desselben mit Aceton wurde der größte Teil aufgelöst und zurück blieb eine weiße Substanz, deren Verhalten der Gutta aus Guttapercha vollkommen ähnlich war. Sie wurde in heißem Wasser knetbar und in der Kälte wieder fest und hart. Aus ihren Lösungen wurde sie durch Aceton und Alkohol wieder gefällt. Nach wiederholtem Reinigen durch Lösen und Fällen fanden die Verfasser folgende Zusammensetzung für die guttaartige Substanz:

Kohlenstoff	81.26	Proz.
Wasserstoff	10.43	"
Sauerstoff	8.31	"

Es handelte sich somit um ein stark oxydiertes Produkt. Ein nach der Weberschen Methode dargestelltes Stickstoff-Peroxyd-Additionsprodukt lieferte bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut mit den von Harries für sein Nitrosit ($C_{26}H_{30}N_6O_{14}$) berechneten übereinstimmten.

Das von Frank und Marckwald aus der Karite-Gutta extrahierte Harz war klebrig und ließ sich durch Umlösen aus Aceton oder Alkohol in ein hochschmelzendes hartes und in schmieriges, weiches Harz zerlegen. Es zeigte, besonders beim Kochen mit dem hochmelzenden Teile mit alkoholischem Kali, einen ausgesprochenen Geruch nach Zimt.

Frank und Marckwald halten es durch ihre Versuche für mit Sicherheit erwiesen, daß der Karitebaum eine Gutta oder jedenfalls eine der Gutta sehr nahestehende Substanz enthält.

Fast gleichzeitig mit den oben zitierten Autoren veröffentlichte E. Ackermann[1]) eine Abhandlung über die Gutta des Karitebaumes.

Verf. führt die Unsicherheit in der Bewertung dieses Produktes darauf zurück, daß zwei Arten des Baumes existieren, deren Latex durchaus verschieden sei. Die zwei Guttasorten, die von dem Karitebaum gewonnen werden, seien in ihrer Herkunft leicht zu unterscheiden. Die rote Qualität habe in der Rinde tiefe Risse in Form eines mehr oder weniger regelmäßigen Quadrates oder Rechteckes, welche sich sowohl

[1]) Revue de chimie industrielle, Novemberheft 1904 (siehe auch Gummizeitung 19, S. 335 und „Le caoutchouc et le Gutta-Percha“ 1905, S. 133—134.

über den Stamm, als auch über Äste und Zweige erstrecken. Am Ende der letzteren befinde sich eine Anzahl von Ringen, auf denen zahlreiche Knospen aufsitzen, die zum Teil oval, zum Teil linsenförmig gestaltet sind. Die Rinde der Zweige sei schwarzgrau. Im Querschnitt der Zweige zeigen sich vier konzentrische Zonen, die der Rinde, mäßig dick und von grauer Farbe, der Splint weinrot, das Herz gelb und das Mark, wie der Splint von weinroter Farbe. Stamm und Äste entsprechen dem. Derart sei die Sorte, die bis auf weiteres wegen der leicht erkennbaren Farbe des Splintes als die rote bezeichnet werden könne.

Die zweite, gelbe Qualität, die geringwertig oder fast wertlos sei, habe eine gelbgraue Rinde, die keine quadratischen resp. rechteckigen Risse zeige, sondern längs gestreift sei. Am Ende der Zweige, die sich keulenartig verbreitern, befinde sich eine gelbbraune Spitze; die Rinde ist an dieser Spitze leicht grau gefärbt. Der Splint sei mattgrün, das Herz weiß und das Mark wiederum von der Farbe des Splintes.

Nach Ackermann (l. c.) kommen für die Gewinnung der Gutta verschiedene Jahreszeiten in Frage. Die Frucht ist am Schlusse der Regenzeit im Juni reif, die Blätter fallen gegen Jahresende ab, und die frischen Blüten und neuen Blätter erscheinen im Februar. Vor dieser Zeit, im Dezember und Januar muß die Gutta geerntet werden, und zwar muß diese, so lange kein praktisch durchführbares Verfahren existiert, sie aus den Blättern, ohne gleichzeitige Beschädigung der Früchte zu gewinnen, aus der unter der Rinde befindlichen Schicht gewonnen werden. Man schneidet zu diesem Zwecke eine Anzahl Rindenstückchen mit dem Messer heraus, worauf die Milch sofort ausfließt.

Wohl bei der roten, nicht aber bei der gelben Qualität lassen sich nach Ackermann Verunreinigungen des Latex mit Rindenstückchen leicht vermeiden. Die Milch ist nach 24stündigem Stehen an der Luft meist geronnen, worauf man die ausgeschiedenen Guttateilchen in heißem Wasser zusammengeknetet. Verfasser ist der Ansicht, daß für die Guttagewinnung die gelbe Qualität vollkommen vernachlässigt werden könne. In beschriebener Weise erhaltene Gutta enthielt nach Ackermann:

Gutta	92.0 Proz.
Alban	5.8 „
Fluavil	2.2 „

Diese Analyse wurde in gleicher Weise ausgeführt wie von Heckel und Schlagdenhauffen (s. o.).

Wie aus der vorliegenden Zusammenstellung von Literaturangaben erhellt, weichen die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Forscher und infolgedessen auch ihre Ansichten über die Brauchbarkeit der Karite-Gutta ganz außerordentlich voneinander ab. Sollten die Angaben von Ackermann über das Vorhandensein zweier Varietäten des Karitebaumes sich bestätigen, so wäre vielleicht mit einem Schlage Licht in diese dunkle Frage gebracht. Jedenfalls werden aber auch noch andere Umstände mitsprechen, welche einen Einfluß auf die Qualität der Karite-Gutta haben: Bodenverhältnisse, Jahreszeit und Art der Entnahme des Latex, das Gerinnungsverfahren u. a. mehr. Es sind dies alles Fragen, welche vom Chemiker allein nicht gelöst werden können, sondern für die ein Hand

in Hand-Arbeiten mit dem Botaniker, am besten an Ort und Stelle, unbedingt notwendig ist. Hierzu kommt, daß das nach Europa gesandte Untersuchungsmaterial meist in mehr oder weniger verändertem Zustande in die Hände des Chemikers gelangt. Dies war leider auch bei dem mir zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterial der Fall.

Seitens der Botanischen Zentralstelle für die Kolonien wurden unserem Institute durch Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Engler folgende Objekte übersandt:

1. 1 Tafel älteres geronnenes Sekret von Butyrospermum Parkii.
2. 1 Flasche, bezeichnet: Frisches Sekret von Butyrospermum Parkii, mit etwas Ammoniak versetzt. 11. Februar 1905.
3. 1 Flasche, bezeichnet wie Nr. 2.
4. 1 Flasche, bezeichnet: Frisches Sekret von Butyrospermum Parkii, mit etwas Ammoniak und Wasser versetzt.
5. 1 Flasche, bezeichnet: Frisches Sekret von Butyrospermum Parkii, mit etwas Ammoniak versetzt. Geronnen. 11. Februar 1905.
6. 1 Flasche, bezeichnet: Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret von Butyrospermum Parkii. Unter Wasser verpackt. 11. Februar 1905.

Die Proben waren von Herrn Dr. Kersting der Botanischen Zentralstelle aus Lama im Transkará-Gebiet übersandt worden. Aus den Begleitschreiben des Herrn Dr. Kersting sei folgendes mitgeteilt:

„Ich erhielt kürzlich Ihre „Winke zur Verwertung des Butyrospermum Parkii“[1]) und erlaube mir, Ihnen beifolgend 4 Flaschen des flüssigen Sekretes mit etwas Ammoniak versetzt, 1 kleine Flasche frischen, an der Luft geronnenen Sekretes unter Wasser und ein Paket älteren geronnenen Sekretes zu übersenden, wie es z. B. die Losse hier gewinnen, um Vogelleim daraus zu machen, von welchem eine kleine Original-Vogelleimkalebasse gleichfalls beiliegt.

Man sieht hier im Transkará-Gebiet, welches so dicht bevölkert ist, daß es ein fast ununterbrochenes Kulturland von mehreren 1000 qkm darstellt, und wo deshalb Steppenbrände nicht vorkommen, Tschibutterbäume in zahlreichen prächtigen Exemplaren.

Die Rinde ist von sehr zerklüfteter Beschaffenheit und mit faustgroßen Buckeln und Auswüchsen besetzt. Die Eingeborenen schlagen in der Trockenzeit mit ihren kleinen Beilen etwa Fünfmarkstück große Fenster durch die Rinde bis fast aufs Holz. Das hier austretende und gerinnende Sekret wird nach einigen Tagen gesammelt und im nächsten Jahr andere Stellen angeschlagen. Die alten vernarben, Auswüchse bildend. Die Gewinnung des Sekretes ist also durchaus rationell.

Das Sekret wird in heißem Wasser erweicht und in diesem Zustande mit Palmkernöl verrieben. Es behält dann eine weiche, zähklebrige Beschaffenheit und dient zur Anfertigung von Leimruten für den Vogelfang.

---

[1]) Siehe A. Engler, Winke zur Verwertung des in Togo häufigen Butyrospermum Parkii (G. Don) Kotschy. Notizblatt des Königl. botanischen Gartens und Museums zu Berlin, Bd. IV, S. 166.

Ohne Öl wird das Sekret verwendet, um auf den Korbhelmen, wie sie hier in Tanz und Krieg getragen werden, Schmuck zu befestigen. Mit der in heißem Wasser erweichten, später hartwerdenden Masse werden rote Bohnen, Perlen, Eisenstücke etc. aufgeklebt. Endlich beklebt die Jugend ihre Pfeilspitzen mit dieser Masse zum Scheibenschießen und zum Erlegen kleiner Vögel. . . .“

Die unter 1. verzeichnete Tafel eines älteren geronnenen Sekretes war in den äußeren Schichten annähernd schokoladebraun, im Innern stellenweise rötlich, schwach mit Pflanzenteilen durchsetzt. Bei Zimmertemperatur ist das Produkt hart wie Guttapercha, dabei jedoch spröde, so daß es sich mit dem Hammer zerschlagen läßt. Es läßt sich schneiden, splittert hierbei jedoch etwas. In der Handwärme wird es klebrig, kleine Stückchen lassen sich sogar kneten.

Auf Wasser schwimmt die Substanz, im Wasser von 35° C wird sie schon plastisch, über 40° stark klebrig, bei 50° C schmierig fadenziehend. Zur Herstellung eines gleichmäßigen Musters wurde die Hälfte der Tafel in warmem Wasser erweicht und gut durchgeknetet, hierauf in kaltem Wasser erhärten gelassen. Sie war jetzt spezifisch schwerer als Wasser, von schmutziger rosa Farbe, durch die beigemengten Pflanzenteile schwarz gesprenkelt. Erst nach mehrtägigem Liegen im Wasser nahm die Substanz ihre frühere Härte wieder an und wurde allmählich wieder spezifisch leichter als Wasser.

Die so behandelte Masse nahm bei längerem Liegen an der Luft äußerlich wieder schokoladenbraune Färbung an, während sie im Innern etwas dunkle Fleischfarbe zeigte. Allmählich vertiefte sich auch diese Färbung. Das zerkleinerte, über Schwefelsäure getrocknete Durchschnittsmuster hinterließ beim Verbrennen 6·98 Proz. Asche.

Das Verhalten gegen einige Lösungsmittel wurde derart geprüft, daß je 5 g des über SO_4H_2 getrockneten Durchschnittsmusters mit je 95 g Lösungsmittel übergossen und unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang stehen gelassen wurden.

Dann wurde absetzen gelassen.

Äther: Die Flüssigkeit über dem Bodensatz ist etwas trübe. Ein Teil der Lösung wurde mit der Pipette herausgenommen, gewogen, auf die Hälfte eingeengt und mit viel Alkohol versetzt. Es fiel ein feinflockiger Niederschlag aus, dessen Menge nach dem Trocknen 10.2 Proz. der ursprünglichen Substanz betrug.

Durch Eindampfen des Filtrates von diesem Niederschlage wurden 47 Proz. Harz erhalten.

Petroläther: Es wurde wie oben verfahren.

Durch Alkohol fällbare Substanz	11.5	Proz.
Harz im Filtrat	49.4	„

Benzol: Behandlung wie oben.

Durch Alkohol fällbare Substanz	15.7	Proz.
Harz im Filtrat	46.2	„

Chloroform:

Durch Alkohol fällbare Substanz	25.6	Proz.
Harz im Filtrat	50.44	„

Tetrachlorkohlenstoff:

Durch Alkohol fällbare Substanz	16.61	Proz.
Harz im Filtrat	47.2	„

Durch kalten absoluten Alkohol wurden bei gleicher Behandlung 40 Proz. gelöst.

Chloroform erwies sich mithin als das beste Lösungsmittel; gelöst wurden durch Chloroform, wie aus obigen Angaben ersichtlich, 25.6 Proz. einer Substanz, welche sich gegen Lösungsmittel wie die Gutta- und Kautschukkohlenwasserstoffe verhält, und 50.44 Proz. Harz. Das Ungelöste bestand hauptsächlich aus groben Verunreinigungen (Pflanzenresten, mineralischen Bestandteilen etc.).

25 g des zerkleinerten Durchschnittsmusters wurden mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das alkoholische Filtrat war stark gelb gefärbt. Beim Eindampfen der Auszüge hinterblieb ein bräunlichgelbes Harz, welches nach dem völligen Befreien vom Alkohol bei Zimmertemperatur spröde, bei Handwärme klebrig war. Durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol, wobei sehr viel in der Mutterlauge verblieb, bildete das Harz ein weißes, leichtes Pulver vom Schmelzpunkt 126°, nach dem dritten Umlösen schmolz es unscharf und nicht ganz klar gegen 130°.

Der Filterrückstand der mit heißem Alkohol erschöpften Karite-Gutta war schokoladenbraun, er wurde durch Pressen zwischen Filtrierpapier möglichst von Alkohol befreit und alsdann mit warmem Wasser behandelt.

Die harzfreie Substanz ist in heißem Wasser weich, knetbar, etwas klebrig, nach dem Erkalten zusammenhangslos, bröcklig auseinander fallend.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die harzfreie Substanz mit Chloroform erschöpft, filtriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Es enstand ein reichlicher, flockiger, weißer Niederschlag, welcher gesammelt und in warmem Wasser zusammengeknetet wurde. Nach dem Erkalten war er hart wie Gutta, aber bröcklig.

Er war in

Wasser von 50° C hart, nicht knetbar,
Wasser von 60° C knetbar,
Wasser von 70° C schmierig,
Wasser ven 80° C von Terpentinkonsistenz.

Eine größere Probe des zerkleinerten Durchschnittsmusters der ursprünglichen Substanz wurde nun mit kaltem, absolutem Alkohol mehrfach ausgezogen, hierauf mit heißem Alkohol erschöpft.

Die Filtrate von der Behandlung mit kaltem Alkohol hinterließen beim Eindampfen ein braungelbes, festes Harz, welches auch nach dem völligen Erkalten Eindrücke des Fingernagels aufnimmt. Löst man dieses Harz in dem etwa sechsfachen Gewicht heißen Alkohols, so scheidet sich beim

Erkalten ein großer Teil schmierig aus. Bei Verwendung von mehr Alkohol bleibt es fast völlig gelöst.

In wässerigen Alkalien ist es nicht löslich.

Die alkoholische Lösung wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gekocht und dann filtriert. Auf Zusatz von Wasser trübte sich das Filtrat zunächst, dann setzte sich an den Wandungen des Gefäßes eine schmierige Harzmasse ab, welche nach dem Abgießen der Lauge und dem Übergießen mit kaltem Wasser zu einem in der Kälte spröden, in der Handwärme plastischen Harz erstarrte.

Die alkalische, vom ausgeschiedenen Harz abgegossene Flüssigkeit wurde durch Ausschütteln mit Petroläther von den letzten Harzanteilen befreit, dann auf dem Wasserbade eingeengt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sie sich trübte. Die saure Flüssigkeit wurde nun mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ beim Verdunsten einen gelblichen, krystallinischen Rückstand, dessen Menge etwa 8—10 Proz. des verarbeiteten Harzes betrug. In viel heißem Wasser löste sich dieser Rückstand bis auf einige Harzanteile.

Er wurde mit Wasser in 4 Fraktionen ausgekocht. Jede Lösung schied nach dem Filtrieren beim Erkalten feine weiße Nadeln aus, welche in allen 4 Fällen bei 133° schmolzen.

Der Schmelzpunkt der vereinigten Fraktionen wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht verändert.

Beim vorsichtigen Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung entwickelte der Körper Benzaldehydgeruch.

Ein Gemisch mit reiner Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° schmolz gleichfalls bei 133°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0.2166 g Substanz lieferten 0.5777 g Kohlensäure und 0.1022 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_8O_2$	Gefunden
C	72.93 Proz.	72.74
H	5.45 „	5.29

Es handelt sich mithin um Zimtsäure.

Die nach dem Ausziehen mit kaltem Alkohol durch Behandeln mit heißem Alkohol erhaltenen Auszüge wurden filtriert und auf etwa 500 ccm eingeengt.

Beim Erkalten schied sich ein großer Teil des Harzes flockig aus. Der ausgeschiedene Anteil schmolz nach dem Trocknen (bei 100°) unscharf gegen 126°, blieb jedoch bei dieser Temperatur durch kleine Mengen eines ungeschmolzenen Anteils noch getrübt. Erst über 170° trat völlige Klärung ein; auch nach dem zweiten und dritten Umlösen war dieses Verhalten beim Schmelzen annähernd dasselbe. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Äther wurde ein gelblichweißes, sprödes Harz erhalten.

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gab die von Harz befreite Verseifungsflüssigkeit an Äther einen Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser sowohl für sich als im Gemisch mit Zimtsäure bei 133° schmolz und sich auch durch sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat (Benzaldehydgeruch) als Zimtsäure erwies.

Die sowohl mit kaltem als auch mit heißem Alkohol vollständig erschöpfte Karite-Gutta wurde nach dem Verdunsten des Alkohols in Chloroform gelöst, wobei ein sehr reichlicher Rückstand von Pflanzenteilen und anderen Beimengungen verblieb. Das Filtrat wurde mit Alkohol gefällt. Die ausgeschiedene guttaähnliche Substanz war nach dem Trocknen im Vakuum rein weiß.

Die Elementaranalyse ergab, daß es sich um einen mit wenig Sauerstoff verunreinigten Kohlenwasserstoff handelt.

I. 0.1724 g Substanz lieferten 0.5495 g Kohlensäure und 0.1681 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C 88.14 Proz.	86.93 Proz.
H 11.86 „	10.93 „
O	2.14 „

II. 0.1934 g Substanz lieferten 0.6175 g Kohlensäure und 0.1895 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C 88.14 Proz.	87.07 Proz.
H 11.86 „	10.98 „
O	1.95 „

Nach nochmaliger Umfällung wurden folgende Zahlen erhalten: 0.1803 g Substanz lieferten 0.5771 g Kohlensäure und 0.1804 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden
C 88.14 Proz.	87.29 Proz.
H 11.86 „	11.21 „
O	1.50 „

Der Inhalt der unter Nr. 2—5 inklusive angeführten Flaschen (s. oben) mit Milch von Butyrospermum Parkii war bereits geronnen.

Nr. 2, bezeichnet: „Frisches Sekret von Butyrospermum Parkii, mit etwas Ammoniak versetzt“.

Der Inhalt bestand aus einem geronnenen Klumpen und einer gelbgrünlichen Flüssigkeit.

Der geronnene Klumpen bildete eine quarkähnliche krümelige Masse von rötlichweißer bis hellrötlicher Farbe.

Der Inhalt von Nr. 3, 4 und 5 war ähnlich beschaffen, die Farbe der geronnenen Sekrete variierte zwischen gelblichweiß und rötlich.

Nr. 6, bezeichnet: „Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret von Butyrospermum Parkii. Unter Wasser verpackt“, enthielt einen kompakten Karite-Gutta-Klumpen. Derselbe war innen und außen grauweiß, mit pflanzlichen Verunreinigungen untermischt. Eindrücke des Fingernagels nahm er leicht auf, war jedoch so spröde, daß er beim Schneiden mit dem Messer splitterte. Im Wasser sank er unter.

In warmem Wasser wurde er plastisch und klebrig.

Über die Menge der in der Milch enthaltenen guttaartigen Substanz lassen sich aus dem vorliegenden Material keine bindenden Schlüsse ziehen, da die Milch mit Ammoniak versetzt und geronnen war. Bei Nr. 2 berechnete ich durch Wägen der Flüssigkeit und des geronnenen Klumpens, sowie durch eine Wasserbestimmung in letzterem den Gehalt an wasserfreier Karite-Gutta zu ca. 8 Proz., bei Nr. 3 zu ca. 15 Proz.

Die geronnenen Anteile von 2, 3, 4, 5 wurden von der Flüssigkeit getrennt, in heißem Wasser erweicht und zu kompakten Klumpen zusammengeknetet. Auch Nr. 6 wurde nach dem Erweichen gut durchgeknetet. Die Proben wurden alsdann mehrere Tage in kaltes Wasser gelegt.

Nr. 2 war nun grauweiß, sank im Wasser unter,
Nr. 3 „ „ hellrötlich, sank im Wasser unter,
Nr. 4 „ „ hellrötlich, sank im Wasser unter,
Nr. 5 „ „ hellrötlichgelb, schwamm auf Wasser,
Nr. 6 „ „ grau, sank im Wasser.

Die Farbe der Proben dunkelte mit der Zeit nach.

Um zu ermitteln, wie die einzelnen Proben von Karite-Gutta sich beim Erwärmen und beim Abkühlen im Vergleich zu echter Guttapercha verhalten, wurden Stücke von je 20 g zugleich mit ebenso schweren Stücken einer harzarmen und einer harzreichen (68 Proz. Harz) echten Guttapercha in Wasser von 35° gelegt und allmählich bis auf 75° erwärmt (s. Tabelle I). Bemerkt sei hierzu, daß keine der Karite-Guttaproben in keinem Stadium auch nur die harzreiche echte Guttapercha in bezug auf Festigkeit und Zähigkeit annähernd erreichte.

Die erweichten Proben wurden alsdann zu walzenförmigen Stücken ausgerollt und an der Luft liegen gelassen. Tabelle II zeigt das Verhalten der Proben unter diesen Umständen. Auch aus dieser Tabelle geht der beträchtliche Unterschied zwischen den echten Guttas und den Karite-Guttas hervor.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Harz, guttaähnlichen Stoffen und Mineralbestandteilen wurden die feingeraspelten Durchschnittsmuster über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Das Harz wurde alsdann durch Extraktion mit Aceton, die guttaähnlichen Bestandteile durch Lösen in Chloroform, Abfiltrieren vom Unlöslichen und Fällen mit Alkohol bestimmt.

Tabelle III enthält die so erhaltenen Zahlen. Hinzugefügt sind die weiter oben schon angegebenen Analysenzahlen des älteren Sekretes.

Zur Untersuchung der durch Alkohol aus der Chloroformlösung fällbaren Bestandteile wurden ca. 20 g von jeder Probe je 2mal mit Alkohol ausgekocht, worauf der Extraktionsrückstand in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und mit Alkohol gefällt wurde. Schon hierbei zeigten sich charakteristische Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Muster.

Während Nr. 3 und 6 [1]) sich ebenso wie das alte Sekret (s. oben) zu einer wenig viskosen, verhältnismäßig leicht durch Papier filtrierbaren und dann wasserklaren Flüssigkeit lösten, waren die Lösungen von 2, 4 und 5 so viskos wie Kautschuklösungen, auch in starker Verdünnung nicht durch Papier filtrierbar. Die durch Watte filtrierte Lösung war stark gefärbt, sie wurde mit Alkohol gefällt, das Ausgeschiedene nochmals in Chloroform gelöst, durch Watte filtriert und gefällt.

---

[1]) Die Zahlen korrespondieren mit denjenigen in den Tabellen und in der weiter oben gegebenen Aufzählung der Proben.

Tabelle I.

	35° C	40° C	45° C	50° C	55° C
Echte, harzarme Gutta	Nicht plastisch	Nicht plastisch	Nicht plastisch	Nicht plastiseh	Nicht plastisch
Echte Gutta mit 68 Proz. Harz	dto.	dto.	Beginnt plastisch zu werden	Mäßig plastisch	Plastisch
1. Älteres geronnenes Sekret von Butyrospermum Parkii	Beginnt plastisch zu werden	Plastisch	Auch im nassen Zustande schon sehr klebrig, fadenziehend	Weich, schmierig	—
2. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	Plastisch	dto.	Plastisch, im nassen Zustande nicht klebrig	Plastisch, im nassen Zustande nicht klebrig	Plastisch, im nassen Zustande nicht klebrig
3. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	dto.	Plastisch, im nassen Zustande wenig klebrig	Plastisch, sehr klebrig	Plastisch, sehr weich und klebrig
4. Frisches, mit Wasser versetztes und mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	dto.	Plastisch, im nassen Zustande nicht klebrig	Plastisch, im nassen Zustande nicht klebrig	Plastisch, naß nicht klebrig
5. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	dto.	Plastisch, naß nicht klebrig	dto.	Plastisch, naß nicht klebrig
6. Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret	dto.	dto.	Plastisch, im nassen Zustande wenig klebrig	Plastisch, im nassen Zustande sehr klebrig, fadenziehend	Weich, schmierig

	60° C	65° C	70° C	75° C
Echte, harzarme Gutta	Beginnt plastisch zu werden	Plastisch, nicht klebrig, sehr fest und zäh	Plastisch, fest und zäh, nicht klebrig	Plastisch, sehr zäh, nicht klebrig
Echte Gutta mit 68 Proz. Harz	Plastisch	Plastisch, nicht klebrig, fest und zäh	Plastisch, fest und zäh, naß nicht klebrig	Plastisch, sehr zäh, naß nicht klebrig
1. Älteres geronnenes Sekret von Butyrospermum Parkii	—	—	—	—
2. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	Plastisch, ziemlich weich, im nassen Zustande nicht klebrig	Plastisch, nicht klebrig, ziemlich weich	Plastisch, naß, wenig klebrig, sehr weich	Plastisch, aber sehr weich und klebrig
3. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	Plastisch, sehr weich und klebrig	Weich, schmierig, fadenziehend	—	—

4. Frisches, mit Wasser versetztes und mit Ammoniak konserviertes Sekret	Plastisch, naß nicht klebrig	Plastisch, mäßig fest und zäh, naß nicht klebrig	Plastisch, naß nicht klebrig, ziemlich fest und zäh	Plastisch, naß nicht klebrig, ziemlich fest und zäh
5. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	Plastisch, ziemlich fest und zäh, naß nicht klebrig	dto.	Plastisch, naß nicht klebrig, ziemlich fest
6. Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret	Weich, schmierig	—	—	—

Tabelle II.

	Nach 1 Stunde	Nach 16 Stunden	Nach 2 Tagen	Nach 4 Tagen	Nach 8 Tagen
Echte, harzarme Gutta	Fühlt sich nicht klebrig an	Hart, nicht klebend, für Eindrücke des Fingernagels kaum empfänglich, bei weitem schwerer biegsam als die übrigen Proben	Fest, hart, nicht klebend, schwer biegsam	Fest, hart, nicht klebend, schwer biegsam	—
Echte Gutta mit 68 Proz. Harz	Fühlt sich klebrig an	Hart, nicht klebend, für Nageleindrücke kaum empfänglich, leichter biegsam als die harzarme Gutta, schwerer biegsam als alle anderen	Ungefähr wie die harzarme Gutta	Wie die harzarme Gutta	—
1. Älteres geronnenes Sekret von Butyrospermum Parkii	Bleibt an der trockenen Hand haften	Klebrig, plastisch, haftet an der Unterlage	Wenig klebrig, fühlt sich plastisch an, aber kleine Stückchen lassen sich leicht kneten	Fühlt sich kaum noch klebrig an, die Stange zerbricht bei geringem Druck wie eine Harzstange	Wie vorher
2. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	Klebrig, plastisch, haftet an der Unterlage	Wenig klebrig, aber plastisch	Weich und knetbar	Weich, knetbar, leicht zu schneiden
3. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	Sehr klebrig, plastisch, haftet an der Unterlage	Wenig klebrig, aber plastisch	dto.	Ziemlich hart, splittert beim Schneiden
4. Frisches, mit Wasser versetztes und mit Ammoniak konserviertes Sekret	Fühlt sich klebrig an	Fühlt sich nicht klebrig an, ist ziemlich hart, nicht plastisch, aber für Nageleindrücke empfänglich	Nicht klebrig, äußerlich ziemlich hart, kleine Stücke in der Hand knetbar	Äußerlich ziemlich hart, nicht bröcklich, kleine Stücke in Handwärme knetbar	Ziemlich hart, aber nicht spröde, leicht zu schneiden, ohne daß es splittert
5. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	dto.	Wie Nr. 4	Wie Nr. 4	Wie Nr. 4	Wie Nr. 4
6. Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret	Bleibt an der trockenen Hand haften	Klebrig, plastisch, haftet an der Unterlage	Nicht klebrig, aber plastisch	Brüchig, dabei in kleinen Stücken knetbar	Brüchig, splittert beim Schneiden, dabei in kleinen Stücken leicht knetbar

Tabelle III.

	1. Älteres geronnenes Sekret von Butyrospermum Parkii	2. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	3. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	4. Frisches, mit Wasser versetztes u. mit Ammoniak konserviertes Sekret	5. Frisches, mit Ammoniak konserviertes Sekret	6. Frisches, an der Luft eingetrocknetes Sekret
Mineralbestandteile . . .	7.01 Proz.	0.80 Proz.	5.2 Proz.	0.6 Proz.	6.5 Proz.	7.8 Proz.
Harz	50.5 Proz.	78.5 Proz.	65.0 Proz.	76.0 Proz.	74.5 Proz.	56.0 Proz.
Guttaähnliche Bestandteile	25.61 Proz.	19.8 Proz.	19.0 Proz.	21.2 Proz.	15 Proz.	17.7 Proz.

Tabelle IV.

Mit Alkohol fällbare Substanz aus	40°	50°	60°	70°	80°
Harzarmer echter Guttapercha	hart und fest	biegsam	kautschukähnlich	knetbar	knetbar
Harzreicher echter Guttapercha	hart und fest	biegsam	kautschukähnlich	knetbar	knetbar
Nr. 1	hart bröcklig	hart, nicht knetbar	knetbar	schmierig	—
Nr. 2	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich	mäßig plastisch
Nr. 3	hart bröcklig	bröcklig	knetbar	schmierig	—
Nr. 4	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich
Nr. 5	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich	kautschukähnlich
Nr. 6	hart bröcklig	hart, nicht knetbar	mäßig knetbar	schmierig	—

Tabelle V.

Durch Alkohol fällbare Substanz aus	C Proz.	H Proz.	O Proz. (aus der Differenz)
Nr. 1 (2mal gefällt)	87.29	11.21	1.50
Nr. 2 (2mal gefällt)	83·32	11.09	5.59
Nr. 3 (1mal gefällt) ·	84.13	11.28	4.59
Nr. 4 (2mal gefällt)	81.51	11.02	7.47
Nr. 5 (2mal gefällt)	80.30	11.01	8.69
Nr. 6 (1mal gefällt)	86.58	11.06	3.36

Die Fällungen aus 3 und 6 waren flockig und rein weiß, genau wie diejenigen aus dem älteren Sekret (s. oben); die Lösungen von 2, 4 und 5 verhielten sich dagegen wie Kautschuklösungen, auf Alkoholzusatz schied sich der fällbare Körper klumpig und stark gefärbt aus

Das Verhalten dieser durch Fällung mit Alkohol erhaltenen Körper bei verschiedenen Temperaturen wurde in ähnlicher Weise geprüft, wie das der ursprünglichen Muster; mit herangezogen wurden die fällbaren Substanzen aus dem alten Sekret sowie diejenigen aus harzarmer und harzreicher echter Guttapercha (s. Tabelle IV).

Aus der Tabelle geht hervor, daß die mit Alkohol fällbaren Substanzen aus den verschiedenen Karite-Guttaproben in ihrem Verhalten sämtlich wenig Analogie mit echter Gutta zeigen. Teils gehen sie, wie Nr. 1, 3 und 6 schnell aus dem bröckligen Zustand in den schmierigen über, teils verhalten sie sich wie Nr. 2, 4 und 5 ebenso oder fast ebenso wie Kutschuk. Sehr auffällig ist dieses verschiedene Verhalten der Karite-Guttas unter sich. Falls dasselbe nicht durch eine verschiedene Abstammung der Proben bedingt ist, kann man es wohl nur auf verschiedene Polymerisationszustände zurückführen.

Die mit dieser aus der Chloroformlösung durch Alkohol gefällten und über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Körper durch die Elementaranalyse erhaltenen Werte sind gemeinsam mit den bereits oben wiedergegebenen Zahlen für das ältere Sekret in Tabelle V zusammengestellt.

Es dürfte sich in allen Fällen um mehr oder weniger mit Sauerstoff verunreinigte Kohlenwasserstoffe handeln. Die kautschukähnlichen Körper (Nr. 2, 4 und 5) sind trotz zweimaliger Fällung bedeutend sauerstoffreicher als die übrigen. Sie enthielten auch im Gegensatz zu letzterem nicht unbeträchtliche Mengen Asche (Nr. 2 2.69 Proz., Nr. 4 0.96 Proz. und Nr. 5 1.67 Proz.), ihr Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist daher auf die aschenfreie Substanz umgerechnet.

Zimtsäure konnte, wie in dem Harz aus dem älteren Sekret, auch in den Harzen sämtlicher übrigen vorliegenden Karite-Guttaproben in gleicher Weise, wie oben angegeben, nachgewiesen werden.

Eine größere Menge des aus Nr. 6 mit Aceton isolierten Harzes wurde zunächst aus Aceton, dann aus absolutem Alkohol umgelöst, es schmolz unscharf bei 126°, das geschmolzene Harz ist bei dieser Temperatur noch genau wie dasjenige aus dem älteren Sekret (s. oben) durch geringe Mengen ungelöster, darin schwimmender Anteile getrübt. Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol schmolz es fast ebenso.

Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther wurde ein gelbes, sprödes, kolophoniumartiges Harz isoliert. Der aus der konzentrierten Acetonlösung durch Abkühlen ausgeschiedene Anteil war rein weiß und schmolz unscharf gegen 140°. Aus verdünntem Alkohol schied sich dieser Körper in Flocken ab, der Schmelzpunkt war dann nahezu derselbe.

Eine eingehende Untersuchung des Harzes, welche wegen der bei dem Umlösen der einzelnen Anteile bedingten beträchtlichen Verluste große Substanzmengen erfordert, muß verschoben werden, bis reichlicheres Material vorliegt.

Nach den vorstehend mitgeteilten Resultaten dürften die dieser Untersuchung zugrunde liegenden Karite-Guttaproben als Guttaperchaersatz so gut wie wertlos sein. Dieses ungünstige Ergebnis darf jedoch nicht davon abschrecken, die wichtige Karite-Guttafrage sowohl botanisch als chemisch weiter zu verfolgen.

Schon die grundverschiedenen Angaben der oben zitierten Autoren über den Wert der Karite-Gutta und über ihren Gehalt an Gutta und Harz lassen nur den einen Schluß zu, daß es zwei Sorten Karite-Gutta, eine wertvolle und eine wertlose, gibt. Es erscheint ganz ausgeschlossen, daß die so außerordentlich abweichenden Resultate auf fehlerhafte Untersuchungen zurückzuführen sind. Bestätigt wird diese Ansicht noch durch die oben zitierten Angaben Ackermanns.

Es wird mithin zunächst Sache des Botanikers sein, die Angaben Ackermanns nachzuprüfen.

---

74. Zur Kenntnis des Pottwaltranes.[1])

Von G. Fendler.

Durch die Freundlichkeit der Herren Dr. Petersen und Thaysen in Kopenhagen gelangte unser Institut im vorigen Frühjahr in den Besitz von 10 kg Pottwaltran. Dieser stammte von einem 20 m langen Exemplar des Physeter macrocephalus, welches im Sommer 1903 durch Kapitän C. M. Bull in Hellisfjord bei Nordfjord (Island) erlegt worden war. Das Skelett dieses Tieres befindet sich im Zoologischen Museum der Universität Kopenhagen. Ich hielt es für eine dankbare Aufgabe, dieses Material, dessen Herkunft nach den obigen Angaben absolut einwandfrei ist, einer Untersuchung zu unterziehen, um so mehr, als es sich um das reine Naturprodukt handelt, welches noch keinerlei Raffination unterworfen ist. Die Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker Kuhn vornahm, und bei welcher mich auch Herr Dr. H. Schlüter unterstützte, hatte in erster Linie den Zweck, die vorhandenen Literaturangaben zu kontrollieren, welche zum Teil einander widersprechen; dann beabsichtigte ich aber auch, die bereits vorliegenden Untersuchungen zu ergänzen. Meine Arbeit ist in dieser Hinsicht noch nicht abgeschlossen und zum Teil erst orientierender Natur. Sobald meine Zeit es mir gestattet, werde ich versuchen, unsere zum Teil recht mangelhafte Kenntnis des Walratöles und auch des Walrates zu erweitern.

Der mir zur Verfügung stehende Tran bildete ein hellgelbes, schwach tranig, aber nicht unangenehm riechendes Öl, aus welchem reichlich krystallinische Massen von Walrat abgeschieden waren, die sich zum Teil breiig abgesetzt hatten, zum Teil in Form kompakter Klumpen in der Flüssigkeit schwammen. Im Eisschrank erstarrte die ganze Masse krystallinisch, so daß es mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums nicht möglich war, bei dieser Temperatur den festen vom flüssigen Anteil zu trennen. Die gefrorene Masse wurde daher bei Zimmertemperatur (etwa 20° C) drei Tage lang stehen gelassen und alsdann durch ein Tuch ge-

---

[1]) Vgl. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 40.

gossen. Der so enthaltene feste Anteil wurde durch Zentrifugieren vom anhaftenden Öl getrennt, und es wurden auf diese Weise 1.5 kg = 15 Proz. vom Tran rohen Walrats erhalten. Dieser bestand aus glänzenden, fischschuppenartigen Krystallen und erstarrte nach dem Schmelzen und Filtrieren zu einer dem offizinellen Walrat schon recht ähnlichen Masse vom Schmelzpunkt 41.5° und Erstarrungspunkt 41° C. Zur Reinigung wurde ein Teil dieses rohen Walrats zunächst in ähnlicher Weise, wie es in der Praxis üblich ist, im Wasserbade mit 2.5-proz. Natronlauge behandelt und alsdann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Der Schmelzpunkt betrug alsdann 42° C und änderte sich nach nochmaliger gleicher Behandlung nicht mehr. Die Konstanten dieses Produktes waren folgende:

		Literaturangaben	Anforderungen des Deutschen Arzneibuches 4. Aufl.
Spez. Gewicht bei 15° C	0·942	0.905—0.960 [1])	0.943 (im Mittel)
Schmelzpunkt	42° C	42—49° C [1])	45—50° C
Verseifungszahl	134.0	108(?)—144.6 [1])	—
Jodzahl (nach v. Hübl)	9.3	3.8 (Lewkowitsch)	—
Gehalt an unverseifbarer Substanz (Alkohole)	51·08 Proz.	51.41—51.48 Proz. [2])	—
Schmelzpunkt der Alkohole	45° C	—	—

Die Schmelzpunkte von zwei aus Apotheken bezogenen Walratproben, welche zum Vergleich herangezogen wurden, lagen bei 42.1° C und 42.9° C. Die Jodzahl der einen von diesen betrug 5.8. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt des von uns isolierten Walrats auf 43.5° C erhöht, nach weiterem fünfmaligen Umkrystallisieren aus Äther schmolz es bei 48.5° C. Die Literaturangaben für den Schmelzpunkt des reinen Cetins variieren zwischen 53.5 und 55° C. Es ist außerordentlich schwer, den Körper rein zu erhalten, da die Verluste beim Umkrystallisieren infolge der leichten Ätherlöslichkeit sehr beträchtlich sind. Die Versuche werden auch in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Der in oben beschriebener Weise durch Kolieren bzw. Zentrifugieren vom auskrystallisierten Walrat getrennte flüssige Anteil des Tranes, bekannt unter dem Namen Walratöl oder Spermacetiöl, war nach dem Filtrieren hellgelb, dünnflüssig, von schwach tranartigem Geruch und Geschmack. Er zeigte folgende Konstanten, denen die Literaturangaben gegenübergestellt sind:

		Literaturangaben
Spez. Gewicht	0.8781 (20° C)	0.875—0.890 (15.5 C) [2])
Erstarrungspunkt	15.5° C	—
Schmelzpunkt	18.0° C	—
Reichert-Meißlsche Zahl	0.60	Reichertsche Zahl 1.3 [3])
Verseifungszahl	150.3	117—147.4 [3])
Jodzahl	62.2	81.3—90.1 [3])
Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen Alkohole	39.17	37—41.5 Proz. [4])

[1]) Lewkowitsch, Chemical technology and analysis of oils, fats and waxes, 3. Aufl. (London 1904), S. 904 und Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Aufl. (Berlin 1903), S. 925.

[2]) Lewkowitsch, a. a. O. S. 904.

[3]) Lewkowitsch, a. a. O. S. 868; Benedikt-Ulzer, a. a. O. S. 734.

[4]) Lewkowitsch, a. a. O.

Die Säurezahl betrug 13.2, entsprechend 6.6 Proz. Ölsäure. Die Bestimmung der unverseifbaren Substanz wurde nach der Bömerschen Methode in der früher von mir beschriebenen Weise vorgenommen[1]), jedoch war in Anbetracht des hohen Gehaltes an Unverseifbarem ein sechsmaliges Ausschütteln der Seifenlösung erforderlich. Auffällig ist die im Verhältnis zu den Literaturangaben niedrige Jodzahl; diese dürfte sich wohl dadurch erklären lassen, daß das von uns untersuchte Öl immerhin noch ziemlich beträchtliche Mengen Walrat gelöst enthielt, welche aus dem raffinierten Öle entfernt zu sein pflegen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes jedoch erscheint die Verseifungszahl recht hoch. Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß zur völligen Verseifung des Walratöles bei der meist üblichen Methode das Erhitzen desselben mit der alkoholischen Kalilauge auf dem Wasserbade sehr lange fortgesetzt werden muß. So wurde nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen die Verseifungszahl 92.7, nach $3^1/_2$stündigem Erhitzen dagegen die Zahl 149.4, nach 6stündigem Erhitzen die Verseifungszahl 150.3 erhalten. Nach der Henriquesschen Methode der kalten Verseifung für Wachsarten[2]) wurden die Zahlen 148.2 und 148.5 erhalten. Es empfiehlt sich daher, bei der Untersuchung des Spermacetiöles diese Methode anzuwenden.

Zur Gewinnung der Fettsäuren und Alkohole des Spermacetiöles wurden je 800 g Öl mit 2 l alkoholischer Kalilauge (70 Vol.-Proz. Alkohol und 130 g KOH im Liter) 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte Seifenlösung wurde sehr oft mit großen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Destillationsrückstand der ätherischen Flüssigkeiten wurde nochmals mit 150 ccm Kalilauge in gleicher Weise verseift, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wiederum mit Wasser gewaschen, filtriert und vom Äther befreit. Das so erhaltene Gemisch der Alkohole aus dem Spermacetiöle bildete eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, gelbliche Masse von folgenden Konstanten:

		Nach Lewkowitsch[3])
Spez. Gewicht	0.8379 (40° C)	—
Schmelzpunkt	32.5° C	25.5—27.5° C
Erstarrungspunkt	30.5° C	23—23.4° C
Jodzahl	46.7	64.6—65.8
Acetylzahl	200.4	—
Erstarrungspunkt der acetylierten Alkohole	15° C	—

In eine nähere Untersuchung der Alkohole gedenke ich demnächst einzutreten. Es dürfte dies eine schwierige und wenig dankbare Aufgabe sein, wie die diesbezüglichen, von Lewkowitsch angestellten Versuche zeigen.[4])

Zur Isolierung der Fettsäuren wurde die durch Ausäthern vom Unverseifbaren befreite alkoholisch-wässerige Seifenlösung (s. o.) mit ver-

[1]) Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, **14**, 156.
[2]) Benedikt-Ulzer, a. a. O. S. 175.
[3]) Lewkowitsch, a. a. O. S. 869.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892.

dünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Ausschüttelung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, der Äther größtenteils abdestilliert und schließlich durch Erwärmen im Kohlensäurestrome völlig verjagt. Die so erhaltenen Fettsäuren bildeten eine braungelbe, ölige Flüssigkeit von folgenden Konstanten:

		Literaturangaben nach Lewkowitsch[1])
Spez. Gewicht	0.8999 (15° C)	0.899 (15.5° C)
Erstarrungspunkt	12.4° C	16.1° C
Schmelzpunkt	18.8° C	13.3 u. 21.4° C
Säurezahl (Verseifungszahl	236.2	—
Jodzahl (nach v. Hübl)	68.64	83.2—85.6
Acetylsäurezahl	222.5	—
Acetylverseifungszahl	240.4	—
Acetylzahl	17.9	—
Mittleres Molekulargewicht	237.7	281—305
Gehalt an flüssigen Fettsäuren	85.78 Proz.	—
Gehalt an festen säuren	14.22 Proz.	—

Auffällig ist das aus der Säurezahl berechnete niedere Molekulargewicht der Fettsäuren, für welches die Literaturangaben ganz wesentlich höher lauten. Offenbar beziehen sich die letzteren auf Fettsäuren, welche noch beträchtliche Mengen von Alkoholen enthielten. Auch die Jodzahl wurde von anderer Seite höher gefunden.

Zur Trennung der Säuren in den festen und flüssigen Anteil wurde eine größere Menge derselben in alkoholischer Lösung (90 Vol.-Proz. Alkohol) mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt; aus den durch Äther getrennten Bleisalzen wurden alsdann die Säuren in üblicher Weise isoliert.

Die festen Fettsäuren besaßen:	
den Schmelzpunkt	38.2° C
die Säurezahl	242.5
das mittlere Molekulargewicht	231.6
Die flüssigen Fettsäuren:	
die Säurezahl	228.7
das mittlere Molekulargewicht	245.6
die Jodzahl	75.6

Bei 20 mm Druck der Destillation unterworfen, gingen die flüssigen Fettsäuren zwischen 195 und 250° C über, eine geringe Menge braunen, flüssigen Rückstandes hinterlassend.

Bei der Fällung der Bleisalze aus alkoholischer Lösung war ein nicht unbeträchtlicher Anteil an fettsauren Bleisalzen in der alkoholischen Lösung verblieben. Die aus dieser Lösung isolierten flüssigen Säuren

---

[1]) Lewkowitsch, a. a. O. S. 868.

besaßen die Jodzahl 92.3 und gingen bei der Destillation in annähernd demselben Temperaturintervall über wie die übrigen flüssigen Säuren. Es wurde daher bei dem vorläufig vorgenommenen, im folgenden beschriebenen Destillationsversuche von einer gesonderten Behandlung derselben abgesehen, sie wurden vielmehr zu diesem Zweck mit dem Hauptanteil der flüssigen Säuren vereinigt. Die vereinigten flüssigen Fettsäuren wurden unter vermindertem Druck und unter Überleiten von Kohlensäure der fraktionierten Destillation unterworfen. Selbst durch sehr oft wiederholtes Fraktionieren konnten Anteile von annähernd konstantem Siedepunkte nicht erhalten werden. Es resultierten schließlich die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Fraktionen:

Fraktion Nr.	Siedetemperatur	Druck	Ungefähre Menge in ccm	Jodzahl	Säurezahl	Mittleres Molekulargewicht
1	165—185°	(25 mm)	8	48.5	274.8	204.4
2	185—200°	„	30	75.3	256.5	218.9
3	200—210°	„	10	87.7	241.7	232.3
4	210—220°	„	10	92.0	230.4	243.8
5	220—225°	„	10	90.0	223.4	251.4
6	225—235°	„	5	90.8	218.9	256.6
7	235—250°	„	5	78.3	213.7	262.8
8	250—260°	(50 mm)	4	91.6	205.7	273.0
9	260—265°	„	10	89.3	195.4	287.4

Sämtliche Fraktionen waren bei Zimmertemperatur flüssig. Auf Eis erstarrten die drei niedrigsten Fraktionen teilweise.

Hofstädter[1]), welcher das Walratöl zuerst einer eingehenden Untersuchung unterzogen hat, fand die ungesättigten Säuren desselben in der Hauptsache aus einer Säure $C_{16}H_{30}O_2$ bestehend, die er Physetölsäure nannte, und welche bei 30° C schmelzen soll. Die Existenz dieser Säure ist meines Wissens bisher von anderer Seite nicht bestätigt worden und scheint mir nach den oben mitgeteilten Befunden auch ziemlich zweifelhaft. Den Hauptbestandteil der flüssigen Fettsäuren dürfte sie, nach den niedrigen Schmelzpunkten der einzelnen Fraktionen zu urteilen, wohl keineswegs ausmachen. Ich hoffe durch die Fortsetzung meiner Untersuchungen zur Aufklärung dieser Frage beitragen zu können.

Streitig war es bisher ferner, ob Walratöl Glyzerin enthält. Hofstädter (a. a. O.) hat solches in kleiner Menge darin gefunden. Allen und Lewkowitsch haben diese Angabe als irrig befunden; Lewkowitsch[2]) hält es daher für möglich, daß Hofstädter mit Meerschweintran vermischtes Walratöl untersucht hat. Auf Grund meiner Untersuchung muß ich die Angabe Hofstädters bestätigen. Zur Isolierung des Glyzerins wurde die nach dem Ansäuern der Seifenlösung mit Schwefelsäure und dem Ausäthern derselben (s. o.) erhaltene saure Flüssigkeit mit Baryumkarbonat neutralisiert, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mehrfach mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren der filtrierten alkoholischen

---

[1]) Lieb. Ann. Chem., 1854, 91, 177.
[2]) Chemical Technology. S. 866.

Auszüge hinterblieb ein brauner, dicker Sirup, welcher nach dem Aufnehmen mit Wasser eine schäumende und alkalisch reagierende Flüssigkeit gab, also noch geringe Mengen fettsaurer Salze enthielt. Die Lösung wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, mit Baryumkarbonat neutralisiert, eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt, in ein Wägeglas übergeführt, eingedampft und der Rückstand bei 100° C bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden so aus 800 g Walratöl 14.2 g eines dicken, braunen Sirups erhalten. Dieser hatte den charakteristischen süßen Geschmack des Glyzerins. Eine Probe, mit Kaliumbisulfat erhitzt, entwickelte deutlich Akroleïn. In diesem Rohglyzerin wurde eine Bestimmung seines Gehaltes an Reinglyzerin nach Benedikt und Zsigmondy[1]) vorgenommen. Es ergab sich ein Gehalt von 74.33 Proz. Mithin berechnet sich der Glyzeringehalt des von mir untersuchten Walratöles zu 1.32 Proz. Es ist daher nicht angängig, aus einem Glyzeringehalt des Walratöles auf eine Verfälschung desselben mit fettem Öl zu schließen. Die in diesem Falle gefundene Glyzerinmenge würde nach Benedikt-Ulzers Angabe[2]) einer Verfälschung mit 13.2 Proz. fettem Öl entsprechen, während die Reinheit des Öles durch seine Herkunft sichergestellt ist.

---

75. Über das fette Öl der Samen von Manihot Glaziovii.[3])

Von G. Fendler und O. Kuhn.

Durch das Kolonialwirtschaftliche Komitee in Berlin ging unserem Institut ein Posten Samen von Manihot Glaziovii zu. Diese Euphorbiacee ist als kautschukliefernder Baum bekannt. Die Samen waren im Auftrage der Lindi Handels- und Pflanzungsgesellschaft in größeren Quantitäten gesammelt worden. Da sie außer für Saatzwecke bisher keine Verwendung finden, so war es von Wert, festzustellen, ob sie sich zur Ölgewinnung eignen.

Angaben über den Ölgehalt der Manihotsamen oder über die Eigenschaften des in denselben enthaltenen Öles haben wir in der uns zugänglichen Literatur nicht aufgefunden.

Die Samen sind durchschnittlich etwa 14—15 mm lang, 10—11 mm breit und 6—7 mm dick, flach-eiförmig. Die Samenschale ist glänzend, meist dunkelbraun, mit braungelber Sprenkelung (ähnlich gezeichnet wie diejenige der Rizinussamen), hart, spröde, verhältnismäßig sehr dick (1—2 mm) und umschließt einen weißen, ihr fest anliegenden Kern.

---

[1]) Benedikt-Ulzer, a. a. O. S. 241 und S. 471.
[2]) a. a. O. S. 736.
[3]) Vgl. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905, Nr. 9.

100 Samen wiegen	53 g	
Hiervon entfallen auf die		
Samenschalen	39.5 g =	74.5 Proz.
Kerne	13.5 „ =	25.5 „
Die Kerne enthalten:		
Feuchtigkeit		5.18 „
Ätherextrakt		35 20 „
Die Schalen enthalten:		
Feuchtigkeit		6 66 „
Ätherextrakt		1.31 „
Mithin enthalten die ganzen Samen:		
Kernfett (Ätherextrakt)		8.98 „
Schalenfett (Ätherextrakt)		0.96 „
Gesamtfett (Ätherextrakt)		9.94 Proz.

Da der bröcklige Kern der harten Samenschale fest anliegt, ist ein Trennen von Kern und Schale äußerst mühsam und zeitraubend. Um ein größeres Quantum des Manihotöles für die Untersuchung zu gewinnen, wurde daher eine größere Menge der Samen samt der Schale zerstoßen und mit Äther perkoliert. Das Öl wurde nach dem Abdestillieren des Äthers von den letzten Anteilen desselben durch längeres Erwärmen im Kohlensäurestrome befreit und alsdann filtriert.

Das so erhaltene Manihotöl blieb auch bei längerer Aufbewahrung klar, es ist grünlichgelb (olivengrün), im Geruch an Olivenöl erinnernd, und schmeckt etwas bitterlich, kratzend. Es mischt sich klar mit Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Amylalkohol usw., mit Petroläther unter opaleszierender Trübung, nicht mit absolutem Alkohol und Eisessig.

Das Öl beginnt bei + 4° C sich zu trüben und ist bei — 17° C noch nicht fest.

Im übrigen ergab die Untersuchung folgende Werte:

Spez. Gewicht bei 15° C	0.9258	Proz.
Verseifungszahl	188 6	„
Reichert-Meißlsche Zahl	0.7	„
Jodzahl (nach v. Hübl)	137.0	„
Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen [1])	0.90	„
Gehalt an Glyzerin [2])	10.6	„
Refraktometeranzeige im Zeissschen Butterrefraktometer bei 40° C	62.9	„
Die Elaïdinprobe trat nicht ein.		

Der Gehalt des frisch extrahierten Öles an freien Fettsäuren betrug 1.10 Proz., auf Ölsäure berechnet, entsprechend einer Säurezahl von 2.18.

---

[1]) Nach der Bömerschen Methode bestimmt. S. Bömer, Zeitschrift für Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1, 38—39 (1889) und Fendler, Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. 14, 156 (1904).

[2]) Nach Benedikt und Zsigmondy mod. von Allen (Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 241).

Das auf einer Glasplatte dünn ausgestrichene Öl trocknete erst nach Verlauf von mehreren Wochen völlig; bei 55° C ist der Trockenprozeß nach etwa 10 Stunden beendet.

Für das Sauerstoffaufnahmevermögen wurden mittels der Livacheschen[1]) Probe folgende Zahlen gefunden. Die Gewichtszunahme des Öles betrug:

	a	b
Nach 2 Tagen	0.61 Proz.	1.03 Proz.
„ 3 „	5.00 „	6.58 „
„ 4 „	—	8·33 „
„ 5 „	8.4 „	8.33 „
„ 6 „	8.5 „	8.33 „
„ 7 „	8.8 „	—

Die Untersuchung der Fettsäuren ergab folgende Werte:

Spez. Gewicht bei 25° C	0.8984
Schmelzpunkt	+23.5° C
Erstarrungspunkt	+20.5° C
Säurezahl	197.6
Verseifungszahl	200.1
Mittleres Molekulargewicht	280.7
Acetylsäurezahl	179.9
Acetylverseifungszahl	200.6
Acetylzahl	20.7
Jodzahl (nach v. Hübl)	143.1
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren[2])	163.6
Gehalt an festen Fettsäuren	10.97 Proz.
Gehalt an flüssigen Fettsäuren	89.03 „
Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	54° C

Bei einer technischen Verwendung würde das Manihotöl wohl in erster Linie für die Seifenfabrikation in Betracht kommen. Es erscheint jedoch sehr fraglich, ob sich seine Gewinnung lohnt, da es vermutlich auch in der Praxis notwendig sein wird, Kerne samt Schalen zu extrahieren, wobei die recht geringe Ausbeute von rund 10 Proz. erhalten wird.

---

76. Untersuchung verschiedener Seifen.[3])

Von J. Kochs.

a) Sunlight-Seife.

Diese seit verschiedenen Jahren mit ganz außerordentlicher Reklame in den Handel gebrachte Seife wird von der Sunlight-Seifenfabrik G. m. b. H., Rheinau-Baden hergestellt.

Nach Angabe der Fabrikantin soll die Sunlight-Seife garantiert unverfälscht und frei von schädlichen Bestandteilen sein, eine Eigenschaft, die bekanntlich für jede gute Seife zutrifft. Des weiteren wird der Seife nachgerühmt, daß sie die beste und billigste sei, und gerade diese Be-

[1]) Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 523.
[2]) Nach Wallenstein und Fink, Chem.-Ztg. 18, 1190 (1894).
[3]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 2.

hauptung war es besonders, die die Veranlassung zu mancherlei Kontroversen mit den deutschen Seifenfabrikanten gab (Sunlight-Seife ist ein englisches Unternehmen). Im Anschluß daran stellte Dr. Paulmann-Cassel[1]) auf Grund seiner Analysen fest, daß hiesige Kernseifen mindestens ebensogut wären, und Dr. Huggenberg-Chemnitz[2]) kommt zu dem Schluß, daß deutsche weiße Kernseife um 15 Proz., hellgelbe Kernseife um 21.5 Proz. und Harzkernseife um etwa 35 Proz. billiger als die Sunlight-Seife seien.

Durch Vermittlung der Geschäftsstelle des Deutschen Apothekervereins wurde dem Pharmazeutischen Institut ein Karton, enthaltend ein Doppelstück dieser Sunlight-Seife, zur Untersuchung übersandt.

Gewicht des Doppelstückes 290 g. Die Seife ist von graugelber Farbe und reinem Geruch ohne Parfümzusatz. Sie faßt sich außen fest an, ist jedoch innen noch ziemlich weich. Sie löste sich in Wasser oder Alkohol ohne Bodensatz auf, die alkoholische Lösung ist fast neutral.

Die weitere Untersuchung ergab:

	I. Eigene Analyse	II. Dr. Paulmann
Gesamtfettsäuren	75.28 Proz.	69.14 Proz.
Alkali (auf NaOH berechnet)	8.85 „	8·58 „
Wasser	17.28 „	23.57 „

Die abgeschiedenen Fettsäuren, von schwachgelber Farbe, erstarren bei Zimmertemperatur, sie geben eine Reaktion auf Fichtenharz nach Morawski. Die quantitative Bestimmung der Harzsäuren wurde nach v. Hübl und Staedler ausgeführt (Ausfällen der Fett- und Harzsäuren als Silbersalze, Extraktion der getrockneten Niederschlages mit wasserfreiem Äther und Zerlegung des gelösten Silberresinates mit Salzsäure). Gehalt an Harzsäuren = 11.57 Proz.

Sunlight-Seife ist demnach eine fast neutrale Harzkernseife mit etwa 12 Proz. Harz, frei von fremdartigen Zusätzen. Im Seifenfabrikant 1899 wird zur Herstellung einer Seife à la Sunlight folgender Ansatz empfohlen: Talg 1000, Knochenfett 1000, Kokosöl 500 und helles Harz 375. Auch findet man ebendort eine eingehende Beschreibung ihrer Herstellung.

b) Ray-Seife.

Des weiteren wurden dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung der Geschäftsstelle des Deutschen Apothekervereins einige Stücke Ray-Seife zur Untersuchung übersandt. Ray-Seife wird von derselben Handelsgesellschaft vertrieben, die auch die Kosminpräparate eingeführt hat. Ihre Herstellung ist patentamtlich unter Nr. 112.456 und 122.354 geschützt und soll unter Zusatz von Hühnerei geschehen.

Der besondere Wert dieser Seife soll darin bestehen, daß das Alkali beim Waschen durch das Eiweiß und das Eifett so völlig eingehüllt wird, daß von einer Reizwirkung auf die Haut keine Rede mehr sein kann.

---

[1]) Seifenfabrikant 1890, 1214.

[2]) Dieselbe Zeitschrift 1900, 1161.

Ein ähnliches Prinzip verfolgt bekanntlich auch die Kaseïn-Albuminseife von Delbanco.

Wird Albumin bzw. Eisubstanz mit freiem Alkali behandelt, so entsteht eine zähe Masse, die sich nur schwer mit dem Seifenleim verbindet. Nach Patentschrift Nr. 112.456 entsteht nun durch Zusatz von Formalin zu dem Alkalialbuminat eine Verbindung, die sich bei 35—40° leicht der Seifenmasse zusetzen läßt, ohne daß eine Ausscheidung zu befürchten wäre. Auf 500 Kokosöl und 450 Lauge werden 6 Teile Formalin angegeben. Die Herstellung geschieht also auf kaltem Wege. Neuerdings (Pat. Nr. 122.354) erfolgt der Zusatz des Alkaliformalinalbuminates nicht während der Verseifung, sondern die fertige gepulverte resp. gehobelte Kokosölseife wird mit der Formaldehyd-Eiweißlösung befeuchtet, dann trocknen gelassen und endlich analog der Herstellung von sog. pilierten Seifen nur durchgearbeitet und geformt.

Die Ray-Seife bestand aus Stücken von flachrhombischer Form, war bräunlichgelb und stark mit Flieder parfümiert. Außerdem war noch ein Nebengeruch bemerkbar, wie er durch Einwirkung von Alkalien auf Eiweißstoffe entsteht. Es scheint deshalb eine besonders kräftige Parfümierung gewählt zu sein. Bei einer ähnlichen Seife, der Eidol-Seife, die ebenfalls Eisubstanz enthalten soll und auch stark parfümiert war, konnte ich diesen Nebengeruch ebenso bemerken.

Gewicht pro Stück etwa 85 g, Preis 50 Pf.

Die wässerige Lösung der Ray-Seife schäumt besonders stark, was wohl auf den Gehalt an Eiweiß zurückzuführen sein dürfte.

Wurde die Seife in warmem Alkohol gelöst, so schieden sich die Eiweißverbindungen als weißgelber, bröckliger Bodensatz ab. Um in ihnen Formaldehyd nachzuweisen, wurde eine größere Menge analog den „Amtlichen Vorschriften zur Untersuchung von Fleisch etc. auf Konservierungsmittel“ zerrieben, mit H_2O und Phosphorsäure versetzt und etwa ein Viertel der Flüssigkeit abdestilliert. Da in einer Probe des Destillates mittels fuchsinschwefliger Säure Aldehyde festgestellt wurden, wurden von dem erhaltenen Destillat nochmals 10 ccm abgezogen und diese nach Vorschrift von G. Fendler und C. Mannich[1]), wie sie im hiesigen Institut zum Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten ausgearbeitet worden ist, behandelt. Es entstand eine deutliche, jedoch sehr schwache Violettfärbung. Da bekanntlich die Reaktion mit Morphin-Schwefelsäure auf Formaldehyd äußerst scharf ist und noch die geringsten Spuren anzeigt — es wurden z. B. auch zum Vergleich einige Gramm frisches Eiweiß mit 2 Tropfen Formalin (ca. 35 Proz.) versetzt, mit H_2O verdünnt, zum Sieden erhitzt, wobei eine Gerinnung nicht eintrat, sodann zur Trockne verdampft, um nicht gebundenes Formalin zu verjagen, und, wie oben beschrieben, weiter behandelt; hierbei trat noch eine sehr intensive Dunkelviolettfärbung ein —, so ist wohl anzunehmen, daß nur sehr wenig Formaldehyd bei der Fabrikation der Seife Verwendung findet, resp. zum größten Teil sich bei dem Eintrocknungsprozeß verflüchtigt hat.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, 79, S. 794 u. S. 243 der Arbeiten dieses Bandes.

Füllmittel jeglicher Art waren in der Seife nicht vorhanden.

Die Ray-Seife ist schon verschiedentlich untersucht worden, doch weichen die Resultate in dem Eiweißgehalt ziemlich voneinander ab.

	I. Eigene Analyse	II. R. Kayser[1])	III. Hefelmann[2])
Fettsäuren . .	72.08 Proz.	72.7 Proz.	71.9 Proz.
Alkali geb. (auf NaOH berechn.)	10.86 „	9.8 „	9.7 „
Alkali frei . .	—	—	—
Wasser	9.23 „	10.6 „	—
Glyzerin . . .	2.56 „	3.1 „	—
Eiweiß	4.96 „	3.5 „	1.0 „
Phosphorsäure .	0.234 „	—	—

Nach Hefelmann waren 0.6 Proz. Natron an Eiweiß gebunden. Bei einem Durchschnittsgehalt von 12.5 Proz. Eiweiß im Hühnerei berechnet er 8 Proz. Eisubstanz, entsprechend rund $^1/_5$ Hühnerei, und bemerkt hierzu, daß so wenig Eisubstanz der Seife wohl kaum die gerühmte Eigenschaft verleihen könne.

R. Kayser berechnet hingegen einen Zusatz von rund 28 Proz. Eisubstanz.

Wird nach den Untersuchungen Juckenacks[3]) dem Eidotter ein Gehalt von 1.279 Proz. P_2O_5 zugrunde gelegt, so berechnet sich in der Annahme, wie es wohl gewöhnlich geschieht, daß die gefundene Phosphorsäure ausschließlich dem Ei-Lecithin entstammt, für die untersuchte Seife aus dem P_2O_5-Gehalt ein Zusatz von 18.29 Proz. Eigelb mit einem Gehalt von 2.94 Proz. Eiweiß. Es bleiben demnach noch 2.02 Proz. Stickstoffsubstanz übrig, die als Eiweiß vorhanden sein müssen. Nach König[4]) enthält frisches Hühnereiweiß im Mittel 12.77 Proz. Eiweißsubstanz, demnach entsprechen 2.02 Proz. Stickstoffsubstanz 15.8 Proz. Hühnereiweiß. Da dieses Verhältnis von Eidotter zu Eiweiß nicht dem im Hühnerei entspricht, ist anzunehmen, daß bei der Herstellung der Ray-Seife noch ein besonderer Zusatz von Eigelb geschehen ist. Jedenfalls scheint der Gehalt an Albumin in der Ray-Seife zu schwanken.

c) Lanolin-Seifen.

Auf Veranlassung der Geschäftsstelle des Deutschen Apothekervereines wurden dem Pharmazeutischen Institut außerdem noch 2 Proben Lanolin-Seifen übersandt, und zwar 1. Jünger & Gebhardts Lanolin-Haushalt-Seife, 2. Lanolin-Seife mit dem Pfeilring (Lanolin-Fabrik Martinikenfelde bei Berlin).

Beide Proben sind feste, angenehm parfümierte Haushalt- bzw. Toiletteseifen, bei denen besonders auf den Gehalt an Lanolin als vorzügliches Hautpflegemittel hingewiesen wird.

Die Untersuchung ergab:

---

[1]) Wiener med. Rundschau 1901, 17.
[2]) Seifenfabrikant 1900, 1224.
[3]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1899, 2, 905.
[4]) König, Chemie d. Nahrungs- u. Genußmittel, II, 577.

	Probe I	Probe II
Fettsäuren	84.13 Proz.	83.77 Proz.
Wasser	8.86 „	7.07 „
Alkali gebunden (als NaOH berechnet) .	9.15 „	8.94 „

Beide Proben sind überfettete Seifen, frei von fremdartigen Zusätzen.

Die abgeschiedenen Fettsäuren waren fest, gelblichweiß. Um aus ihnen die unverseifbaren Stoffe, d. h. die höheren Alkohole, abzuscheiden, kann nicht der sonst übliche Weg (z. B. Ausziehen mit Petroläther aus der alkoholischen Kali-Seifenlösung nach Spitz und Hönig) eingeschlagen werden, da Wollfettsäuren teilweise schwer verseifbar sind, andrerseits die gebildeten Wollfettseifen erheblich in Äther bzw. Petroläther löslich sind. Eine gewogene Menge der Fettsäuren wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, verdünnt, mit Chlorcalciumlösung versetzt (wobei ein Überschuß von etwa 10 Proz. der Chlorcalciumlösung zu verwenden ist), filtriert, der Niederschlag mit sehr verdünntem Alkohol (1 : 20) gewaschen, bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuumexsikkator mindestens 48 Stunden getrocknet und mit Aceton extrahiert.

Die gewonnenen Extrakte waren von neutraler Beschaffenheit, gelbbraun, erstarrt, sie lösten sich in der doppelten Menge warmen Acetanhydrids leicht auf und bildeten beim Erkalten krystallinische Abscheidungen. Sie gaben die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion. Probe I = 3.549 Proz.; Probe II = 4.522 Proz.

Nach Kleinschmidt[1]) sind im Lanolin. purissim. 41.9 Proz. höhere Alkohole enthalten; in der Voraussetzung nun, daß die extrahierten unverseifbaren Stoffe nur dem Lanolin entstammen, berechnen sich für Probe I 8.0 Proz., für Probe II 10.8 Proz. Lanolin. Letztere Probe soll nach Angabe des Fabrikanten 10 Proz. Lanolin enthalten.

---

77. Mistelkautschuk.[2])

Von G. Fendler.

In einem auf dem II. Deutschen Kolonialkongreß gehaltenen Vortrage über „Die Landwirtschaft in den deutschen Kolonien" machte O. Warburg auf die neu aufgefundenen Kautschukmisteln aufmerksam. Derselbe Verfasser berichtet in der November-Nummer des „Tropenpflanzer"[3]) ausführlich über die Kautschukmisteln. Diese Mitteilung veranlaßt mich, die Ergebnisse einer vor einigen Monaten von mir vorgenommenen Untersuchung der Früchte der großfrüchtigen Kautschukmistel und des daraus gewonnenen Kautschuks bekannt zu geben.

Das Untersuchungsmaterial, welches unserem Institut durch Herrn Professor Dr. Preuß überlassen worden war, bestand aus den 12—15 mm

---

1) Benedikt, Analyse der Fette, 1903, 899.
2) Vgl. Gummi-Zeitung 1905, Nr. 8.
3) Tropenpflanzer 1905, S. 633—647. (S. auch Gummi-Zeitung Nr. 7, S. 157.)

langen und 5—7 mm dicken Früchten der großfrüchtigen Kautschukmistel aus Venezuela und einem Stück Kautschuk, welches aus solchen Früchten gewonnen war.

Der Kautschuk war sehr schön elastisch, außen schwarz, etwas klebrig, innen porös, feucht, gelblichweiß, stellenweise durch einen Farbstoff, der sich auch in den Früchten findet, hellrot gefärbt.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ergab der Kautschuk folgende Analysenwerte:

In Petroläther lösliche Anteile	82.88	Proz.
In Petroläther unlösliche Anteile	17.12	„
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	52.18	„
Harz	30.70	„

Der durch Petroläther ungelöste Anteil des Kautschuks war fast ausschließlich heterogener Natur, bestand also aus Schmutz und Pflanzenteilen.

Die Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff ist annähernd die gleiche wie in Petroläther.

Die Früchte verhalten sich im zerkleinerten Zustande gegen Lösungsmittel wie folgt:

Petroläther löst	20.30	Proz.
Hiervon sind:		
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	8.95	„
Harz	11.35	„
Benzol löst	21.44	„
Hiervon sind: 10.99 Proz. durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz.		
Tetrachlorkohlenstoff löst	26.37	„
Hiervon sind: 15.02 Proz. durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz.		

Die Früchte enthalten mithin zirka 15 Proz. Kautschuksubstanz und zirka 11 Proz. Harz.

Das isolierte Harz ist durch einen in den Früchten enthaltenen Farbstoff tiefrot gefärbt, es ist schmierig und fadenziehend, beim Erwärmen mit wässerigen Laugen wird es braun, ohne sich zu lösen.

Durch Alkohol von 95 Proz. läßt sich das Harz leicht den Früchten entziehen; in den alkoholischen Auszug geht auch Gerbstoff über.

Man kann den Kautschuk durch mechanische Behandlung verhältnismäßig leicht aus den Früchten isolieren, und er wird vermutlich in ähnlicher Weise gewonnen werden können wie der Guayule.

---

78. Untersuchung des natürlichen Mineralwassers Carabaua.

Von A. Walter.

Dem Pharmazeutischen Institut wurden vier Originalflaschen des Mineralwassers Carabaua zur Untersuchung übergeben. Letztere sollte sich in der Hauptsache darauf erstrecken, ob der Inhalt der vier Flaschen

die gleichen Bestandteile und den gleichen Gehalt an Mineralstoffen aufwies, oder ob der Inhalt der einen oder der anderen Flasche einen größeren Gehalt an Mineralstoffen bzw. verschiedenartige Bestandteile enthielt.

Der Inhalt der vier Flaschen, der je 250—300 ccm betrug, stellte eine klare, farblose Flüssigkeit von stark salzigem Geschmack und neutraler Reaktion dar.

Das spezifische Gewicht zweier verschiedenen Flaschen entnommener Proben betrug 1.077 bei 15°. Die beiden anderen Flaschen wurden einige Zeit in einem kühlen Raume stehen gelassen. Dabei schieden sich in der einen Flasche reichliche Mengen größerer Krystalle ab, in der anderen jedoch nicht; erst nachdem man einen der in der einen Flasche ausgeschiedenen Krystalle zu dem Inhalte der anderen gebracht hatte, begann auch hier eine reichlichere Abscheidung von Krystallen. Der Inhalt der beiden Flaschen, dessen Temperatur 7° betrug, wurde von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert, und die Krystalle wurden sowohl wie das Filtrat qualitativ untersucht.

Es ergab sich, daß die Krystalle, deren Menge nach dem Trocknen auf Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur in dem einen Fall 18.7, in dem anderen 17.0 g betrug, aus fast reinem Natriumsulfat bestanden. Nur geringe Mengen von Chlor waren außerdem nachweisbar.

In dem Filtrate, welches in einem Falle das spezifische Gewicht 1.064, im anderen 1.066 bei 15° hatte, wurde folgendes nachgewiesen:

Von Basen: Calcium (wenig), Magnesium, Natrium (sehr viel), gebunden an die Säuren: Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure (sehr wenig und erst in einem größeren Quantum nachweisbar), Schwefelsäure (sehr viel).

Die Analyse sowohl des einen, wie des anderen Filtrates ergab die gleichen Resultate. Von den Filtraten wurden ferner je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und die Rückstände bei 12° 6 Stunden lang getrocknet. Die Menge des Rückstandes betrug in dem einen Falle 7.9, in dem anderen 8.1 g.

Hierauf wurde der Inhalt einer Flasche, aus welcher kleine Krystalle sich abgeschieden hatten, untersucht.

Es wurde folgendes gefunden:

Von Basen: Calcium (wenig), Magnesium, Natrium (sehr viel), gebunden an die Säuren: Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure (sehr wenig) und Schwefelsäure (sehr viel).

100 ccm der Flüssigkeit lieferten nach dem Eindampfen einen Rückstand, dessen Gewicht nach sechsstündigem Trocknen bei 12° 10.7 g betrug, gleich 10.7 g auf 1 l. Die gefundene Menge entspricht derjenigen der wasserfreien Salze, wie sie auf dem Etikett der Originalflasche angegeben ist. Die Art und Zusammensetzung der Mineralbestandteile entsprach in jedem Falle ebenfalls den auf dem Etikett angebrachten Angaben.

Durch die Untersuchung wurde festgestellt, daß der Inhalt der zur Untersuchung übersandten Flaschen der gleiche war. Die Tatsache, daß, wenn die Flaschen bei gleich kühler Temperatur aufbewahrt werden,

aus dem Inhalte der einen sich Krystalle abscheiden, aus der anderen jedoch nicht, rechtfertigt noch nicht die Annahme, daß der Salzgehalt des Inhaltes der einen Flasche größer sein muß als der einer anderen, denn eine derartige Annahme ist durch die vorgenommene Untersuchung — das Übereinstimmen der spezifischen Gewichte, der Mengen der Abdampfrückstände bzw. der Mengen der ausgeschiedenen Krystalle — widerlegt.

Ob jedoch das vorliegende Mineralwasser ein natürliches oder ein auf künstlichem Wege hergestelltes ist, kann durch die chemische Analyse nicht festgestellt werden.

---

79. Über den Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten.[1]

Von G. Fendler.

Nach § 21 des Fleischbeschaugesetzes vom 3. Juni 1900 bzw. der auf Grund der Bestimmungen dieses Paragraphen erlassenen „Bekanntmachung, betreffend gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen" vom 18. Februar 1902 ist die Verwendung von Farbstoffen jeder Art bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch, sowie die Einfuhr, der Verkauf etc. derartigen Fleisches verboten. Als Fleisch im Sinne des Fleischbeschaugesetzes gelten auch die Fette warmblütiger Tiere und solche Fette enthaltende Fettgemische mit Ausnahme der Butter und des Butterschmalzes. Ausgenommen von dem Färbeverbot ist die Margarine. Verboten ist nach dem Wortlaut dieser Bestimmungen jedoch der Verkauf, das Feilhalten und die Einfuhr gefärbter, für die Margarinefabrikation bestimmter Fette.

In letzter Zeit sind nun in den Untersuchungsämtern für die Auslandsfleischbeschau mehrfach derartige Fette, insbesondere Premier jus als gefärbt beanstandet worden. Wir hatten in einigen Fällen Gelegenheit, derartige beanstandete Premier jus nachzuprüfen, wobei wir nicht immer zu der Überzeugung gelangen konnten, daß tatsächlich eine künstliche Färbung vorlag. Derartige Verschiedenheiten der Untersuchungsergebnisse lassen sich ganz zwanglos durch die Mangelhaftigkeit der zur Zeit bekannten Methoden des Farbstoffnachweises in Fetten erklären, insbesondere gilt dies für die in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz vorgeschriebenen Methoden.

Nach der Vorschrift der amtlichen „Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten" erkennt man die Gegenwart fremder Farbstoffe durch Auflösen des geschmolzenen Fettes in etwa der doppelten Menge absolutem Alkohol. Bei künstlich gefärbten Fetten soll die erkaltete alkoholische Lösung deutlich gelb oder rötlich gefärbt sein. Zum Nachweis bestimmter Teerfarbstoffe werden 2—3 g Fett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.125 geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser

[1]) Vgl. Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1905, Nr. 9 u. 10.

Azofarbstoffe ist die untere sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot gefärbt.

Nach der „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" vom 1. April 1898 prüft man Butterfett auf fremde Farbstoffe durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spez. Gewicht 0.638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett soll diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung erteilen, während sie sich bei gefärbtem Butterfett deutlich gelb färben sollen. Außerdem hat diese Anweisung gleichfalls die oben erwähnte Salzsäureprobe aufgenommen.

Was zunächst die Prüfung mit Petroläther betrifft, so ist mir diese Methode bisher unverständlich geblieben. Petroläther löst jedes Fett und mit ihm die darin enthaltenen natürlichen oder fremden Farbstoffe. Ein Fett von gelber Färbung muß daher stets auch eine gelb gefärbte Petrolätherlösung geben, gleichgültig, ob es künstlich gefärbt ist oder nicht.

Die Salzsäureprobe ist unzweifelhaft eindeutig, hat jedoch, wie die Anweisungen auch zum Ausdruck bringen, nur bei Anwesenheit bestimmter Teerfarbstoffe Bedeutung.

Die Alkoholprobe ist bereits vor kurzem von H. Sprinkmeyer und H. Wagner[1]) einer Kritik unterzogen worden. Die Verf. haben festgestellt, daß sich nach dieser Methode einerseits geringe Farbstoffzusätze, insbesondere beim Talg, oft recht schwer feststellen lassen, andrerseits aber, daß auch geringe Mengen Talg bzw. Talgöl in Lösung gehen, die für sich schon den Alkohol färben können, so daß dieses Verfahren keinen sicheren Anhaltspunkt für einen stattgehabten Farbstoffzusatz gibt.

Der größte Übelstand dieser Methode beruht aber meines Erachtens in der Schwierigkeit, zu entscheiden, ob der Alkohol „deutlich" gelb gefärbt ist oder nicht. Die Anweisungen geben hierfür nicht den geringsten Anhalt und stellen die Entscheidung völlig in das Belieben des Experten. Man kann bei gutem Willen mittels dieser Methode in vielen Fetten von natürlicher Gelbfärbung einen Farbstoffzusatz finden, denn etwas Fett geht stets in Lösung und verleiht dem Alkohol eine mehr oder weniger mäßige Gelbfärbung. Es kommt nun ganz darauf an, in welcher Weise die Färbung des Alkohols festgestellt und beurteilt wird. Besonders hängt die Beurteilung davon ab, wie stark die beobachtete Flüssigkeitsschicht ist, ob man dieselbe im durchfallenden Lichte oder im auffallenden Lichte betrachtet und endlich, ob man eine farblose Vergleichsflüssigkeit heranzieht oder nicht. Flüssigkeiten, welche im durchfallenden Lichte farblos oder fast farblos erscheinen, können im auffallenden Lichte bei weißem Hintergrunde deutlich gelb sein. Eine Flüssigkeit ferner, welche an sich farblos erscheint, kann neben einer farblosen Vergleichsflüssigkeit (reinem Alkohol) mehr oder weniger gelb aussehen; endlich besteht ein ganz beträchtlicher Unterschied in der Stärke der beobachteten Färbungen, wenn man die Flüssigkeit im Reagenzglase von der Seite oder von oben betrachtet. Nach den von mir bei der

[1]) Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel IX, S. 598 599.

Untersuchung von Fetten auf Farbstoffe gesammelten Erfahrungen kann der Alkohol nur dann als deutlich gelb gefärbt gelten, wenn er, in einem Reagenzglase von 18—20 mm Weite im durchfallenden Lichte betrachtet (indem man das Reagenzglas in Augenhöhe gegen das Tageslicht hält), ohne Verwendung einer Vergleichsflüssigkeit gelb gefärbt erscheint.

Ich verfahre derart, daß ich das Fett in einem Kölbchen durch Erwärmen auf dem Wasserbade im Alkohol löse, bis zum Erstarren des beim Abkühlen sich abscheidenden Fettes beiseite stelle und dann den Alkohol in ein Reagenzglas abfiltriere. Hierbei trübt sich die alkoholische Flüssigkeit fast stets wieder, so daß es notwendig ist, sie durch schwaches Erwärmen zu klären. Erst dann betrachtet man die eventuelle Färbung in oben angegebener Weise.

Bei Fetten von mäßiger natürlicher Gelbfärbung, wie es die meisten Premier jus sind, können bei einer derartigen Ausführung der Alkoholprobe Irrtümer in der Richtung, daß man ein ungefärbtes Fett für gefärbt hält, schwerlich vorkommen. Einige Premier jus-Proben, die ich mir aus zuverlässiger Quelle besorgte und die eine recht beträchtliche natürliche Gelbfärbung aufwiesen, wurden in dieser Weise geprüft. Die alkoholische Flüssigkeit erschien im durchfallenden Lichte völlig farblos, im auffallenden Lichte schwach gelb, stärker gelb, wenn man von oben in das Reagenzglas hineinsah. Dieser Ausfall bestätigt somit meine vorherigen Ausführungen.

Butterfett, das ich mir aus Sahne selbst herstellte, lieferte einen im durchfallenden Lichte schwach, im auffallenden Lichte deutlich gelb gefärbten alkoholischen Auszug. Ebenso verhielt sich das Fett aus angekauften Butterproben. Bei Butter kann die Alkoholreaktion also auch, wenn sie nicht mit Vorsicht angewendet wird, Trugschlüsse veranlassen. Ungefärbte Auszüge erhielt ich, wenn ich nicht, wie in der „Anweisung für die Untersuchung von Fleisch und Fetten“ vorgeschrieben, das Butterfett im Alkohol löste, sondern wie in der „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen“ angegeben, das geschmolzene Butterfett nur mit dem Alkohol schüttelte.

Sprinkmeyer und Wagner (l. c.) haben ferner die Verfahren von Moore und Martin sowie von Stebbins und Leeds zum Nachweis von fremden Farbstoffen in Fetten nachgeprüft und als wenig brauchbar befunden, so daß ich auf diese Methoden nicht näher einzugehen brauche. Endlich haben Sprinkmeyer und Wagner (l. c.) eine neue Methode ausgearbeitet, welche nach Angabe der Verf. einen sicheren Nachweis gestattet; sie verfahren wie folgt:

„10 ccm geschmolzenes Fett werden in einem kleinen Schütteltrichter, wie ein solcher zum Nachweis von Sesamöl in Margarine gebraucht wird, in 10 ccm Petroläther gelöst; die Lösung wird alsdann nach Zusatz von 15 ccm Eisessig kräftig durchgeschüttelt. Ein Farbstoffzusatz ist an der Gelb- oder Rosafärbung des sich als untere Schicht absetzenden Eisessigs erkennbar. Bei nur geringer Farbstoffanwesenheit empfiehlt es sich, die Eisessigfarbstofflösung in eine Porzellanschale zu bringen und sie auf dem Wasserbade einzuengen.“

Vorausschicken möchte ich zunächst, daß es nicht ganz präzise ist, wenn die Verf. die Verwendung von Eisessig vorschreiben, denn wenn man, wie ich es zunächst versuchte, höchst konzentrierte 99—100prozentige Essigsäure verwendet, erhält man eine klare Eisessig-Petroläther-Fettmischung, welche sich nicht wieder trennt. Durch Versuche habe ich festgestellt, daß man nur eine Essigsäure von mindestens dem spez. Gewicht 1.0610 (entsprechend 97—98 Proz. Essigsäure) verwenden darf, um die Trennung der Flüssigkeiten zu ermöglichen.

Diese Methode vermag gute Dienste zu leisten, wenn sie mit der nötigen Vorsicht gehandhabt wird. Ich verfuhr derart, daß ich den Eisessig nach dem Absetzen in ein Reagenzglas abließ und dann die Färbung in der bei der Alkoholprobe beschriebenen Weise beobachtete. Bei derartiger Ausführung der Reaktion täuschten weder die erwähnten reinen Premier jus-Proben, noch Proben reinen Butterfettes einen Farbstoffzusatz vor; dagegen waren im auffallenden Lichte gewöhnlich schwache Gelbfärbungen erkennbar.

Unzulässig ist es meines Erachtens, eine eventuelle schwache künstliche Färbung durch Einengen des Eisessigs feststellen zu wollen, wie die Verf. angeben. Ich habe mich davon überzeugt, daß der Eisessig stets etwas Fett in Lösung hält. Engt man nun die Eisessiglösung ein, so erscheint sie, auf wenige Kubikzentimeter konzentriert, bei ungefärbter Butter deutlich gelb: auch die Auszüge aus reinem Premier jus erschienen beim Einengen deutlich gelb, sogar der Auszug aus absolut weißem Schweinefett hinterließ beim Eindampfen einen deutlich gelben Rückstand. Man darf dies Verfahren mithin nur in oben von mir angegebener Weise handhaben. Der Nachweis zugesetzter Farbstoffe gelingt alsdann in den meisten Fällen sehr gut, wie die weiter unten abgedruckten Tabellen zeigen werden.

Eine Reaktion, welche zum Nachweis von fremden Farbstoffen in Fetten bisher wenig Beachtung gefunden zu haben scheint und welche gleichfalls in verschiedenen Fällen gute Dienste zu leisten vermag, beruht auf dem Verhalten einzelner Fette gegen salpetrige Säure. Jules Vandriken[1]) hat beobachtet, daß Butter durch Amylnitrit entfärbt wird, und daß diese Entfärbung nur mit zersetztem, salpetrige Säure enthaltendem Amylnitrit eintritt. Nicht entfärbt werden nach Angabe des Verfassers gefärbte Butter und Margarine, mit Ausnahme der mit Orleans gefärbten Butter. Mohrrübensaft, Safranauszug und Kurkumaauszug werden nach Angabe des Verf. nicht entfärbt.

Ich habe das Verhalten einiger Fette gegen salpetrige Säure geprüft und gefunden, daß Premier jus und Butterfett in ätherischer Lösung sehr schnell durch salpetrige Säure entfärbt werden, daß aber sehr bald die Gelbfärbung in verstärktem Maße wiederkehrt, wenn man überschüssige salpetrige Säure anwendet. Diese Gefahr liegt nach meinen Versuchen nicht vor, wenn man folgendermaßen verfährt:

> Man übergießt in einem Kölbchen ein Stück Kaliumnitrit mit Äther, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und wartet etwa eine

[1]) Ann. de Pharm. 1901, 7, S. 110—117; Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel IV, S. 978—979.

Minute; der Äther hat alsdann genügend salpetrige Säure aufgenommen. Man mischt nun in einem Reagenzglase 1 Vol. geschmolzenes Fett mit 2 Vol. des klar abgegossenen Äthers.

Natürlich ist die Lösung von N_2O_3 in Äther für jeden Versuch frisch zu bereiten.

Bei meinen Versuchen wurden ungefärbtes Butterfett und ungefärbtes Premier jus sofort völlig entfärbt und waren auch noch nach längerem Stehen farblos. Ich färbte weiterhin Premier jus mit öligen Auszügen bzw. Lösungen einer Anzahl Farbstoffe und mit käuflichen Butterfarben in den praktisch etwa in Betracht kommenden Verhältnissen und fand, daß nach diesem Verfahren unentdeckt bleiben der Zusatz von Saflor, Ringelblume, Orleans, Safran, Martiusgelb. Nicht entfärbt wurde dagegen das mit Kurkuma, Anilingelb, Tropaeolin, Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) und drei verschiedenen Butterfarben des Handels gefärbtes Fett (siehe auch weiter unten die Tabelle).

Sechs verschiedene Margarineproben wurden nicht entfärbt.

Schweinefett löst sich zunächst farblos, nimmt beim Stehen jedoch einen gelblichen Farbenton an.

Anders als Butterfett und Premier jus verhalten sich eine Anzahl von Ölen, die ich in gleicher Weise behandelte. Sesamöl, Lebertran, Leinöl, Erdnußöl wurden nicht entfärbt, die Färbung wurde im Gegenteil viel stärker; in ganz besonderem Maße ist dies bei Sesamöl der Fall.

Heranzuziehen versucht habe ich endlich noch das Lösungsvermögen des Natriumsalizylats für Farbstoffe, allerdings nicht mit allzu großem Erfolge. Ich verwendete einerseits eine neutrale Lösung, indem ich 50 g Natriumsalizylat mit Wasser zu 100 ccm löste, andrerseits eine alkalische, in gleicher Weise unter Zusatz von 2 g krystallisiertem Natriumkarbonat bereitete Lösung. 5 ccm Fett wurden im Reagenzglase in 10 ccm Toluol gelöst und mit 5 ccm der Natriumsalizylatlösung eine Minute kräftig geschüttelt; alsdann wurde das Reagenzglas in ein siedendes Wasserbad gestellt, worauf die wässerige Flüssigkeit schnell absetzte.

Abgesehen von der geringen Färbung, die besonders die alkalische Natriumsalizylatlösung[1]) an sich hat, war die unten abgesetzte Flüssigkeit bei Premier jus im durchfallenden Licht stets so gut wie farblos, bei Butterfett hatte die alkalische Lösung meist einen ziemlich deutlich gelben Ton, der sich allerdings kaum mit der durch gefärbte Fette hervorgerufenen intensiven Färbung verwechseln läßt. Für Schweinefett, das ja allerdings kaum gefärbt werden dürfte, ist die Probe nicht geeignet, da dasselbe merkwürdigerweise meist ziemlich stark gefärbte Ausschüttelungen liefert.

Für die Untersuchung von Premier jus, welches ja zurzeit in erster Linie in Betracht kommt, ist das Ausschüttelungsverfahren mit alkalischer Natriumsalizylatlösung immerhin von einigem Wert, da, wie nachstehende Tabelle zeigt, gerade einige Pflanzenfarbstoffe, die durch salpetrige Säure entfärbt werden, sich nach dieser Methode nachweisen lassen. Die Ausschüttelung mit neutraler Salizylatlösung hat wenig Wert.

---

[1]) Dieselbe muß frisch bereitet werden.

Wie ich bereits erwähnte, habe ich ein Premier jus mit öligen Auszügen bzw. Lösungen einiger Farbstoffe und mit einigen Butterfarben des Handels in den praktisch etwa in Betracht kommenden Verhältnissen gefärbt; die so gefärbten Fettproben wurden nach den verschiedenen in vorliegender Arbeit beschriebenen Methoden auf Farbstoffzusatz geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. In dieser Tabelle bedeutet ein + den unzweifelhaft positiven Ausfall des Farbstoffnachweises, eine 0 den negativen Ausfall. Als negativ habe ich auch alle zweifelhaften Fälle bezeichnet. Die Beurteilung der Reaktionen erfolgte nach Maßgabe der von mir angegebenen Normen.

Tabelle I.

	Salzsäureprobe	Probe mit salpetriger Säure	Natriumsalizylat neutral	Natriumsalizylat alkalisch	Eisessigmethode (Sprinkmeyer und Wagner)	Alkoholprobe (nach den Ausführungsbestimmungen für das Fleischbeschaugesetz)
Saflor		0	0	+	+	0
Ringelblume		0	0	0	+	+
Orleans		0	0	+	+	+
Safran		0	+	+	+	+
Kurkuma		+	+	+	+	+
Anilingelb	+	+	0	+	+	+
Martiusgelb	0	0	+	+	0	+
Tropaeolin	0	+	0	0	+	+
Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb)	+	+	0	0	+	+
Butterfarbe C	+	+	0	0	+	+
" P	0	+	0	+	+	+
" O	0	0	0	+	+	+
" R	0	+	0	0	+	0

Tabelle II.

Margarineproben des Handels.

Nr.	Salzsäureprobe	Probe mit N_2O_3	Natriumsalizylat neutral	Natriumsalizylat alkalisch	Eisessigmethode	Alkoholprobe
1	+	+	0	+	+	0
2	+	+	0	+	+	+
3	+	+	0	0	+	0
4	+	+	0	+	+	+
5	+	+	0	0	+	0
6	0	+	0	+	+	+

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß es eine generelle Methode zum Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten nicht gibt. Ich halte es daher für unbedingt notwendig, in Zweifelsfällen nicht nur eine oder zwei Reaktionen heranzuziehen, sondern alle diejenigen Methoden, welche

geeignet sind, Aufschluß zu geben. Anhaltspunkte für einen derartigen Untersuchungsgang geben meine Ausführungen. In erster Linie kommen ja bei der Untersuchung auf künstliche Färbung zurzeit die Premier jus in Betracht. Man stellt zweckmäßig zunächst die Salzsäurereaktion an; fällt diese positiv aus, so erübrigt sich jede weitere Untersuchung. Andernfalls ist das Verhalten gegen salpetrige Säure zu prüfen. Ein positiver Ausfall dieser Reaktion läßt gleichfalls mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit fremder Farbstoffe schließen. Die Ausschüttelungsmethoden mit Eisessig und Natriumsalizylat sowie die Alkoholprobe sind alsdann zur Bestätigung des Befundes heranzuziehen. Fällt dagegen auch die Reaktion mit salpetriger Säure negativ aus, so ist man allein auf die drei letztgenannten Methoden angewiesen; eine Beanstandung auf Grund des Ausfalles einer oder mehrerer dieser Methoden ist nur dann berechtigt, wenn wirklich eine deutliche Gelbfärbung in der von mir oben angegebenen Weise beobachtet wird. Für sehr zweckmäßig und empfehlenswert halte ich es, besonders in zweifelhaften Fällen, ein notorisch reines Fett von gleicher natürlicher Gelbfärbung wie das zu untersuchende zum Vergleiche heranzuziehen.

---

80. Über den Nachweis der Borsäure.[1])

Von G. Fendler.

I.

Laut § 21 des „Gesetzes, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau“ vom 3. Juni 1900, bzw. der auf Grund der Bestimmungen dieses Paragraphen erlassenen „Bekanntmachung, betreffend gesundheitsschädliche und täuschende Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen“ vom 18. Februar 1902, ist bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch die Verwendung von Borsäure und deren Salzen verboten. Derartig zubereitetes Fleisch darf weder aus dem Ausland eingeführt, noch darf es feilgehalten, verkauft oder in den Verkehr gebracht werden. Als Fleisch im Sinne des Fleischbeschaugesetzes gelten auch die Fette warmblütiger Tiere und solche Fette enthaltende Fettgemische mit Ausnahme der Butter und des Butterschmalses.

Nach den „Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetze, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900“, soll der Nachweis der Borsäure oder deren Salze in der Fleischmasse folgendermaßen ausgeführt werden:

> „30 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in einer Platinschale mit 5 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung gut durchgemischt, getrocknet und verascht. Die erhaltene Asche wird in wenig Salzsäure gelöst und mit letzterer ein Streifen Kurkumapapier befeuchtet, den man auf einem Uhrglase bei 100° trocknet. — Entsteht hierbei auf dem Kurkumapapier an der benetzten Stelle eine rote Färbung, die

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, Nr. 75, 76, 77.

durch Auftragen eines Tropfens Natriumkarbonatlösung in Blau übergeht, so ist Borsäure nachgewiesen. Der übrige Teil der alkalisch gemachten Aschenlösung wird eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure schwach angesäuert, die Flüssigkeit in eine Woulfesche Flasche gebracht, mit Methylalkohol versetzt, Wasserstoff durchgeleitet und letzterer angezündet; bei Gegenwart von Borsäure brennt er mit grüngesäumter Flamme."

Bei der Prüfung von Fetten auf Borsäure sollen 10 g Fett mit 20 ccm alkoholischer Kalilauge verseift werden. Die Seifenlösung wird in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche wird alsdann wie oben weiter behandelt. Bei der Untersuchung der Margarine kann das beim Schmelzen dieses Fettes sich absetzende Wasser sogleich auf Borsäure geprüft werden.

Es genügt, nach dem Wortlaute dieser Bestimmungen, mithin für eine Beanstandung der qualitative Nachweis der Borsäure. Nun ist das natürliche Vorkommen der Borsäure nicht nur in einer ganzen Reihe pflanzlicher Produkte festgestellt worden, sondern es lassen sich, besonders nach neueren Untersuchungen, auch in vielen Kochsalzproben des Handels kleine Mengen Borsäure nachweisen. Im allgemeinen sind diese natürlich vorkommenden Borsäuremengen so gering, daß sie als belanglos betrachtet werden können. Hebebrand[1]) fand in Staßfurter Rohsalz nur geringe Spuren, während der Gehalt mehrerer Salinensalze zwischen 0.6 und 3 mg Borsäure in 100 g Salz schwankte. Ich selbst fand den Borsäuregehalt einiger Proben zu 0.5—0.6 mg in 100 g. Daß aber auch größere Borsäuremengen vorkommen können, geht aus einer Notiz der Nahrungsmittel-Rundschau vom 15. Januar 1905 hervor, wonach im verflossenen Jahre in der Schweiz Auslandswurstwaren wegen angeblichen Borsäurezusatzes beanstandet wurden, die mit Kochsalz aus den königl. italienischen Salzwerken in Salsomaggiore bei Parma zubereitet worden waren. Nach der seitens des Züricher Kanton-Chemikers Laubi ausgeführten Untersuchung einer authentischen Probe Kochsalz aus gleicher Quelle wurden in 100 g des Salzes 0.116 g Borsäure gefunden. Die Nahrungsmittel-Rundschau knüpft an diese Notiz die Forderung, daß es als unzulässig angesehen werden müsse, bei Gegenwart von Kochsalz aus dem qualitativen Nachweis von Borsäure auf einen Zusatz solcher zu schließen.

Gegen die Berechtigung dieser Forderung wendet sich Hefelmann[2]), indem er darauf aufmerksam macht, daß in der Bekanntmachung, betreffend gesundheitsschädliche etc. Zusätze zu Fleisch, dieses erst dann als mit Borsäure behandelt angesehen wird, wenn Borsäure nach dem bereits zitierten Verfahren nachweisbar ist. Hefelmann weist darauf hin, daß es jedem, der die näheren Bedingungen des in der Anweisung vorgeschriebenen Nachweises von Borsäure und deren Salzen prüfe, einleuchten werde, daß damit keineswegs jede kleinste, etwa aus dem Kochsalz stammende Spur Borsäure getroffen werde. Der Verfasser betont

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. V, S. 1044.
[2]) Ztschr. f. öff. Chem. 1905, S. 231.

ferner, daß der Borsäurenachweis erst dann als erbracht anzusehen ist, wenn das Kurkumapapier an der benetzten Stelle eine rote Färbung zeigt, die durch Auftragen eines Tropfens Natriumkarbonat in Blau übergeht, daß also zweifelhafte Verfärbungen des gelben oder mit Soda betupften Kurkumapapiers unberücksichtigt bleiben sollen; ferner bedeute die zweite Reaktion, die Grünfärbung der Wasserstoffflamme durch Borsäuremethylester, in der vorgeschriebenen Anordnung keineswegs eine schärfere Probe, als die Kurkumareaktion.

Mit diesen Ausführungen Hefelmanns kann ich mich nur einverstanden erklären; eine quantitative Bestimmung der Borsäure wird sicher in den allermeisten Fällen unnötig sein, falls die amtliche Anweisung sinngemäß gehandhabt wird, wenn also zweifelhafte Verfärbungen des Kurkumapapiers außer Betracht gelassen werden und der endgültige Nachweis nennenswerter Mengen Borsäure erst dann als erbracht gilt, wenn die Flammenreaktion deutlich eintritt. (Vergleiche jedoch hierzu auch das weiter unten bezüglich der Beurteilung der Schärfe der Flammenreaktion Gesagte.) Aus einzelnen Fällen, die mir bekannt geworden sind, glaube ich aber schließen zu müssen, daß eine derart sinngemäße Auslegung der Ausführungsbestimmungen nicht überall Platz greift. Als Beispiel sei angeführt, daß eine Probe amerikanischen, in Salz verpackten Specks, der von einer Auslandsfleischbeschaustelle wegen Borsäurezusatzes beanstandet worden war, bei der in unserem Institut vorgenommenen Nachprüfung einen Gehalt von 0.0017 Proz. Borsäure [1]) aufwies. Es ist dies eine so geringe Menge, daß ihr absichtlicher Zusatz zu Konservierungszwecken ausgeschlossen ist. Der Nachweis mittels der Flammenreaktion gelang nicht, ist auch bei so geringen Mengen nach meinen Erfahrungen nicht möglich.

Auch sonst herrscht bei der Beurteilung der Borsäurereaktion nicht jene Gleichmäßigkeit, die im Interesse der Sache erwünscht wäre. Hierfür kann ich als Beispiel anführen, daß zwei Kochsalzproben auf Grund der Untersuchung zweier Chemiker als schwach borsäurehaltig befunden wurden, während zwei andere Chemiker die Salze als borsäurefrei erklärten. Es ist natürlich, daß unter solchen Umständen, die wohl für den Sachverständigen, nicht aber für den Laien erklärlich sind, ein gewisses Gefühl der Beunruhigung und Unsicherheit in den durch eine allzu scharf gehandhabte Kontrolle betroffenen Kreisen Platz greift.

Um ein richtiges Urteil über den Ausfall der Borsäurereaktionen zu haben, ist es notwendig, daß man sowohl die Schärfe dieser Reaktionen genau kennt, als auch die Bedingungen, unter denen man ein Reaktionsoptimum zu erzielen vermag.

Trotzdem die Kurkumareaktion in jedem nahrungsmittelchemischen Laboratorium tagtäglich angewendet wird, besteht für die Herstellung des Kurkumapapiers keine bestimmte Vorschrift. Es ist aber wohl keine neue Beobachtung, daß nach verschiedenen Vorschriften hergestellte oder aus verschiedenen Quellen bezogene Kurkumapapiere in der Schärfe sowohl als auch in der Farbennuance der Reaktion auf Borsäure ganz beträcht-

[1]) Kolorimetrisch bestimmt.

liche Unterschiede aufweisen können. Ich habe mich aus diesem Grunde eingehend mit dem Studium der Kurkumareaktion befaßt.

Die Kurkumareaktion auf Borsäure.

Vor kurzem[1]) erst hat sich O. v. Spindler über diese Reaktion geäußert; er weist darauf hin, daß überall gesagt sei, man solle einen Streifen Kurkumapapier in die salzsäurehaltige Lösung der Substanz legen, das Papier bei 100° trocknen und die eventuell rotbraun gefärbte Stelle mit Natronlauge bzw. Sodalösung oder Ammoniak befeuchten. War Borsäure zugegen, so soll das Rotbraun in Blaugrün übergehen. Was Kurkumapapier ist und wie es beschaffen sein soll, davon sei nirgends die Rede. Nur wenige Autoren erwähnten, daß bei Gegenwart gewisser Salze, wie Jodide, Jodate, Sulfite usw., diese Reaktion nicht ausführbar sei. v. Spindler verlangt, daß ein möglichst von aller Appretur freies Papier, am besten reines weißes Filtrierpapier, zur Herstellung von Kurkumapapier Verwendung finde, und daß das fertige Reagenzpapier vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werde. Bei der Ausführung der Reaktion ist nach v. Spindler die Anwesenheit auch von Spuren freier Schwefelsäure oder saurer Sulfate auszuschließen, da sonst das Papier und der Farbstoff beim Trocknen zersetzt werden; eine ähnliche Wirkung habe zu konzentrierte Salzsäure oder ein zu lange fortgesetztes Trocknen. Sehr gut gelinge die Reaktion, solange das Papier gerade noch eine Spur von Feuchtigkeit durch Anfühlen erkennen lasse.

M. Vaubel und E. Bartelt[2]) sagen bezüglich der Kurkumareaktion: „Die Reaktion der Borsäure auf Kurkumapapier wird vielfach als Nachweis der Säure angewendet. Die rotbraune Färbung, welche beim Trocknen des mit Borsäurelösung in Berührung gebrachten Papiers auftritt, wird durch vorherigen Zusatz von Salzsäure zur Borsäurelösung verstärkt, besonders, wenn man auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Auf Zusatz von Schwefelsäure tritt diese Färbung direkt auf, ohne Verdampfen der wässerigen Lösung.[3]) Zur genaueren Identifizierung kann man auch das durch Borsäure rotbraun gefärbte Kurkumapapier mit $^{n}/_{10}$ Natronlauge befeuchten, wodurch die Farbe sich in eigenartiger Weise verändert. Über die Art der Veränderung dieser Farbe liegen nun sehr verschiedene Angaben vor, und wir möchten im Interesse der Anfänger, die hierdurch leicht irregeführt werden können, eine Erklärung herbeizuführen versuchen." Die Verfasser führen dann weiter aus, daß die Färbung auf Zusatz von Alkali von den verschiedenen Autoren als blaugrau, blau, grünschwarz, blauschwarz und schwarz angegeben wird; diese Farben seien doch verschieden genug, um das eine oder andere als maßgebend anerkennen zu können. Auf Grund von Versuchen mit Merckschem Kurkumapapier und mit selbst hergestellter Kurkumatinktur kommen Vaubel und Bartelt zu dem Schluß, daß fast immer nach Zusatz von

[1]) Chem.-Ztg. 1905, Nr. 41, S. 566.

[2]) Chem.-Ztg. 1905, Nr. 46, S. 629.

[3]) Diese Beobachtung kann man auch in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von reichlichen Mengen Borsäure mit einzelnen Sorten Kurkumapapier machen (Verf.).

Natronlauge oder Soda eine grünschwarze bis grünbraune Färbung auftritt, die bei flüchtigem Hinsehen allerdings wohl einmal den Eindruck von blau machen könne, solange das Papier feucht sei. Beim Trocknen verschwinde aber die Beimischung, und das Papier erscheine braun in verschiedenen Nuancen, je nach der Konzentration der angewendeten Lösungen. Diese Farbe unterscheide sich jedoch scharf von der durch Alkali erzeugten rotbraunen.

Hierzu möchte ich zunächst bemerken, daß man im allgemeinen nicht die Färbung zu beobachten pflegt, welche nach dem Eintrocknen der Alkalilösung entsteht, sondern die meist viel charakteristischere, sofort nach dem Befeuchten entstehende, welche allerdings sehr schnell veränderlich ist und deshalb sofort beobachtet werden muß.

Im übrigen beruhen die verschiedenen Angaben über die Art der Färbung des Kurkumapapiers absolut nicht auf falschen Beobachtungen, sondern es hängt die Art der Färbung durchaus von den Versuchsbedingungen ab, wie ich weiter unten zeigen werde. Nicht nur die Färbung auf Zusatz von Alkali kann ganz verschieden ausfallen, sondern auch die Färbung, welche nach dem Trocknen des mit salzsaurer Borsäurelösung befeuchteten Kurkumapapiers auftritt. Bestimmend wirken auf den Ausfall der Reaktion in erster Linie die Art des Kurkumapapiers, die Menge der Salzsäure und die Menge der Borsäure. Die ersteren beiden Faktoren haben auch einen bestimmenden Einfluß auf die Empfindlichkeit der Reaktion.

Was zunächst die Herstellung des Kurkumapapiers betrifft, so bestehen hierfür die verschiedensten Vorschriften. Gerade an denjenigen Stellen, wo man maßgebende Vorschriften erwarten sollte, fehlen dieselben jedoch. Weder in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz, noch in der „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" vom 1. April 1898, welche gleichfalls die Prüfung auf Borsäure aufgenommen hat, noch in den „Vereinbarungen" ist eine Andeutung über die Herstellung des Kurkumapapiers gemacht. Die einzige offizielle Vorschrift für die Herstellung von Kurkumapapier findet sich im „Arzneibuch für das Deutsche Reich", 4. Ausgabe, S. 421. Sie lautet:

> „10 Teile grob gepulvertes Kurkumarhizom werden mit 75 Teilen Weingeist[1]) 24 Stunden lang, unter wiederholtem Umschwenken, bei mäßiger Wärme ausgezogen; der Auszug wird nach dem Absetzen filtriert.
>
> Zur Herstellung des Kurkumapapiers verdünnt man 10 Teile obiger Tinktur mit 30 Teilen Weingeist und mit 40 Teilen Wasser, färbt mit dieser Flüssigkeit Streifen vom besten Schreibpapier und trocknet dieselben hierauf, vor Licht geschützt, in einem ungeheizten Raume.
>
> Kurkumapapier soll durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und 25 ccm Wasser sofort gebräunt werden.
>
> Kurkumapapier ist, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren."

[1]) Der Weingeist des Arzneibuches enthält 91.2—90 Vol.-Proz. Alkohol.

Bezüglich der Reaktion dieses Papieres gegen Borsäure sagt das „Arzneibuch“ unter „Acidum boricum“: „Die wässerige Lösung von Borsäure (1 = 50) färbt nach dem Zusatze von Salzsäure Kurkumapapier beim Eintrocknen braunrot; diese Färbung geht beim Besprengen mit Ammoniakflüssigkeit in Grünschwarz über.“

Um zu zeigen, wie verschiedenartige Kurkumapapiere Anwendung finden, will ich noch einige Vorschriften kurz zitieren.

Nach „Thoms-Gilg, Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie“ (Leipzig 1899), zieht man das gepulverte Kurkumarhizom zunächst mit Wasser aus, solange dieses noch gefärbt wird, und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Mit der weingeistigen Lösung bestreicht man gutes alkali- und säurefreies Postpapier oder tränkt mit dieser Lösung alkali- und säurefreies Filtrierpapier. Das getrocknete und in Streifen geschnittene Papier wird vor Licht geschützt aufbewahrt.

Nach „H. Röttger, Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie“ (Leipzig 1903), digeriert man 1 Teil zerstoßene Kurkumawurzel mit 6 Teilen schwachem Weingeist und tränkt mit der filtrierten Tinktur Streifen von feinem Filtrierpapier.

Nach „Rupp, Die Untersuchung von Nahrungsmitteln etc.“ (Heidelberg 1894), bereitet man Kurkumatinktur zur Herstellung von Kurkumapapier durch Extraktion von 1 Teil Kurkumawurzel mit 5 Teilen Alkohol bei gelinder Wärme.

Nach „Andés, Technologisches Lexikon“, wird Kurkumapapier gar hergestellt durch Tränken von Fließpapier mit wässerigem Kurkumaauszug.

Diese kurze Auslese möge genügen. Daß in dem Verhalten eines Kurkumapapiers, welches, wie dasjenige des Arzneibuches, mit Kurkumatinktur von dem ungefähren Verhältnis 1.7:100.0 und einem Papier wie dasjenige Rupps, welches mit Tinktur von dem Verhältnis 20:100 hergestellt ist, ein Unterschied bestehen muß, leuchtet wohl ohne weiteres ein.

Auch über die für die Reaktion günstigste Salzsäuremenge bestehen recht verschiedene Ansichten. Während die einen nur schwach ansäuern und größere Quantitäten Salzsäure für schädlich halten, empfehlen andere, wie Karl Fischer, einen großen Überschuß an Salzsäure. Fischer verwendet zum Lösen der auf Borsäure zu untersuchenden Asche eine Mischung aus einem Teil Salzsäure (D 1.19) und 2 Teilen Wasser.

Ich habe nun mit einigen Kurkumapapieren des Handels und mit einer Anzahl von mir selbst in verschiedener Weise hergestellter Kurkumapapiere unter Verwendung verschiedener Mengen Borsäure und Salzsäure stets genau unter den gleichen Bedingungen die Borsäurereaktion angestellt. Es geschah dies sowohl, um zu zeigen, wie verschieden die Empfindlichkeit und die Farbennuancen der Borsäure-Kurkumareaktion je nach den Bedingungen sein können, als auch, um die günstigsten Bedingungen und die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion unter diesen Bedingungen zu ermitteln, endlich, um in den Besitz einer empfehlenswerten Vorschrift für die Herstellung des Kurkumapapiers zu gelangen.

Es wurden zu den Versuchen herangezogen:

1. Kurkumapapier des Handels aus Schreibpapier (Marke U).
2. Desgl. (Marke R).
3. Kurkumapapier des Handels aus Filtrierpapier (Marke R).
4. Desgl. (Marke M).
5. Kurkumapapier, genau nach Vorschrift des Arzneibuches hergestellt. (Verhältnis der Tinktur 1.7:100.)
6. Desgl., aber unter Verwendung von Filtrierpapier.
7. Die nach der Arneibuchvorschrift hergestellte Tinktur wurde derart verdünnt, daß das Verhältnis von Kurkuma zu Alkohol 10:100 beträgt. Verwendet wurde Filtrierpapier.
8. Die Tinktur des Arzneibuches wurde auf das Verhältnis 1:100 verdünnt. (Filtrierpapier.)
9. Kurkumatinktur 10:100 mit 50prozentigem Alkohol. (Filtrierpapier.)
10. Desgl., aber mit Schreibpapier.
11. Die Tinktur ad 9 mit Alkohol auf das Verhältnis 2 : 100 verdünnt. (Filtrierpapier.)
12. Die Tinktur ad 9 mit Alkohol auf das Verhältnis 1 : 100 verdünnt. (Filtrierpapier.)
13. Kurkumarhizom wurde mit kaltem Wasser erschöpft, getrocknet und hieraus mit 90 Vol.-prozentigem Alkohol eine Tinktur im Verhältnis 10:100 hergestellt. (Filtrierpapier.)
14. Filtrierpapier, mit 0.4prozentiger alkoholischer Kurkuminlösung getränkt.
15. Filtrierpapier, mit 0.05prozentiger alkoholischer Kurkuminlösung getränkt.

Zur Herstellung der Tinkturen wurde die Wurzel einen Tag mit dem Alkohol unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, dann wurde filtriert.

Die Kurkumapapiere wurden im Dunkeln getrocknet und in Glasstöpselgefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt.

Die Reaktionen wurden derart ausgeführt, daß der Papierstreifen zur Hälfte in die Versuchslösung getaucht, dann auf ein Uhrglas gelegt und im Wassertrockenschrank getrocknet wurde. Besonders bei Gegenwart kleiner Mengen Borsäure muß man das Trocknen beobachten und das Uhrglas aus dem Schrank nehmen, sobald das Papier sich trocken anfühlt. Man wartet alsdann noch etwa 2 Minuten, ehe man die Färbung beobachtet, damit das Papier während dieser Zeit völlig abtrocknen kann, wobei sich die Färbung zu vertiefen pflegt.

Nach dem Trocknen wurde je ein Papierstreifen an der gefärbten Stelle mit 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit, 5prozentiger Natronlauge oder 10prozentiger Natriumkarbonatlösung befeuchtet. Die entstehende Färbung wurde sofort beobachtet und registriert unter Vernachlässigung der später eintretenden Verfärbungen.

Verwendet wurden zunächst Lösungen, welche 2 Proz., 0.5 Proz., 0.1 Proz. und 0.01 Proz. Borsäure sowie 0.1, 0.5, 5.0 und 10 Proz. Salzsäure (HCl) enthielten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I registriert.

Diese Tabelle ist recht lehrreich. Sie zeigt zunächst, daß, je nach Art des Kurkumapapiers, nach Salzsäure- und Borsäuremenge, das Papier nach dem Eintrocknen die verschiedensten Nuancen annehmen kann.

Kurkumapapiere, welche mit zu konzentrierten Lösungen des Farbstoffs hergestellt sind, geben mit geringen Mengen Borsäure bei Anwesenheit genügender Mengen Salzsäure unschöne und wenig charakteristische braungelbe bis braunrote Färbungen. (Siehe Versuche 7 XV, XVI, 9 XV, XVI; 10, XV, XVI etc.)

Absolut nicht ohne Einfluß ist es ferner, ob zur Herstellung des Kurkumapapiers Filtrierpapier oder Schreibpapier verwendet wurde. Wie die Versuchsreihen 5, 6 einerseits und 9, 10 andrerseits zeigen, gibt mit Filtrierpapier hergestelltes Kurkumapapier schärfere und klarere Reaktionen, als solches aus Schreibpapier.

Von ganz bedeutendem Einfluß ist ferner die Salzsäuremenge. Bei Gegenwart nur geringer Mengen Salzsäure (0.1 Proz. HCl) geben einzelne Papiere, wie 1, 2, 3, 5, schon mit 2prozentigen Borsäurelösungen nur ganz minimale Reaktionen und versagen, wie Nr. 1, zum Teil bei 0.5 Proz. Borsäure schon vollständig; bei Gegenwart von 10 Proz. Salzsäure ließen sich dagegen mit denselben Papieren zum Teil noch 0.01 Proz. Borsäure nachweisen. Je mehr Salzsäure zugegen ist, desto deutlicher und schärfer ist die Reaktion. Mehr als 10 Proz. Salzsäure (10 Proz. Chlorwasserstoff) möchte ich aus praktischen Gründen jedoch nicht empfehlen.

Ferner ist es nicht ganz gleichgültig, ob man die Farbenveränderung mit Alkali durch Ammoniak, Natronlauge oder Natriumkarbonat hervorruft. Am ungeeignetsten ist Natronlauge, welche vielfach grünblaue, blaugrüne oder grüne Nuancen hervorruft. Am geeignetsten erscheint mir 10prozentige Ammoniakflüssigkeit.

Wie aus der Spalte XVI der Tabelle I ersichtlich ist, gaben bei Gegenwart von 10 Proz. Salzsäure die meisten Kurkumapapiere mit 0.01-prozentiger Borsäurelösung noch mehr oder weniger deutliche Reaktionen. Am schönsten reagierten in dieser Verdünnung Nr. 2, 3, 8, 11 und 15. Diese Papiere wurden daher auf ihr Verhalten gegen noch verdünntere Borsäurelösungen bei Gegenwart von 5 und 10 Proz. Salzsäure geprüft. (Siehe Tabelle II.)

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß sich mit gutem Kurkumapapier bei Gegenwart von 10 Proz. Salzsäure noch 0.005 Proz. Borsäure nachweisen lassen. Färbungen, wie sie mit 0.001 Proz. Borsäure erhalten wurden, würde ich bei der praktischen Ausführung der Reaktion unberücksichtigt lassen. Dasselbe gilt von minimalen rötlichen Rändern, wie man sie häufig auf dem Papier an der Grenze der eingetrockneten Flüssigkeit beobachtet und wie ich sie auch mit auf 10 Proz. verdünnter reiner sowohl wie roher Salzsäure erhalten habe. Die Salzsäure enthält offenbar unter Umständen ebensogut Spuren Borsäure wie das Kochsalz und andere Reagenzien (Natronhydrat und Natriumkarbonat[1]).

---

[1]) Hebebrand, Zeitschr. f. Untersuchungen der Nahrungs- und Genußmittel V, S. 1046.

Tabelle II.

Nr. d. Tab. I	Nach dem Befeuchten mit	0.005 Proz. Borsäure		0.001 Proz. Borsäure	
		5 Proz. HCl	10 Proz. HCl	5 Proz. HCl	10 Proz. HCl
2	getrocknet:	schwach rotgelb	rotgelb	schwach rosa Ränder	schwach gelbrosa
	NH_3	—	schwach blauviolett	—	schwach blauviolett
	Na OH	—	graugrün	—	hellgrünlich
	$CO_3 Na_2$	—	schwach blauviolett	—	—
3	getrocknet:	gelbrot	rosa	schwach gelbrötlich	schwach gelbrosa
	NH_3	graugrün	hellgrün	hellgrünlich	hellgrünlich
	Na OH	dto.	dto.	dto.	dto.
	$CO_3 Na_2$	blaugrau	blaugrau	schmutzig grünlich	schmutzig grünlich
8	getrocknet:	gelbrosa	schön rosa	minimal rötlichgelb	minimal rötlichgelb
	NH_3	hell blauviolett	hellblau	—	—
	Na OH	hellgrün	hellgrün	—	—
	$CO_3 Na_2$	violettblau	hellblau	—	—
11	getrocknet:	gelbrot	gelbrosa	schwach rotgelb	gelbrosa
	NH_3	schmutzig violett	hellblau	—	violett
	Na OH	hellgrün	blaugrün	—	gelbgrünlich
	$CO_3 Na_2$	blauviolett	hellblau	—	—
15	getrocknet:	schön gelbrosa	schön rosa	—	schwach rötlichgelb
	NH_3	intensiv violettblau	intensiv violettblau	—	—
	Na OH	hellgrün	hellgrün	—	—
	$CO_3 Na_2$	blauviolett	intensiv violettblau	—	—

Die fünf in Tabelle II behandelten Kurkumapapiere sind, um dies zu rekapitulieren:

Nr. 2. Kurkumapapier des Handels, auf Schreibpapier.
„ 3. Kurkumapapier des Handels, auf Filtrierpapier.
„ 8. Filtrierpapier, mit Kurkumatinktur getränkt, die im Verhältnis 1 : 100 mit 90 Vol.-prozentigem Alkohol hergestellt ist.
„ 11. Filtrierpapier, mit Kurkumatinktur getränkt, die im Verhältnis 1 : 50 mit 50 Vol.-prozentigem Alkohol hergestellt ist.
„ 15. Filtrierpapier, mit 0.05prozentiger alkoholischer Kurkuminlösung getränkt.

Die drei letzteren Vorschriften (Nr. 8, Nr. 11 und Nr. 15) sind daher zur Herstellung von Kurkumapapier zu empfehlen. Besonders

geeignet erscheint mir das Kurkuminpapier, welches man sehr schnell herstellen kann, so daß es unnötig ist, größere Vorräte des immerhin nicht ganz unveränderlichen Kurkumapapieres zu halten. Man löst 0.05 g Kurkumin (Merck) in 100 ccm 99prozentigem Alkohol, tränkt hiermit Filtrierpapierstreifen und hängt diese im Dunkeln über Bindfäden zum Trocknen auf. Nach $^1/_2$—1 Stunde ist das Papier gebrauchsfertig. Man bewahrt es vor Licht geschützt in Glasstöpselgläsern auf.

Die Empfindlichkeit des Reagenzpapieres wird durch Anwesenheit von Salzen nicht beeinflußt, wovon ich mich überzeugte, indem ich die Reaktion mit einer mit Kochsalz gesättigten 0.005 Proz. Borsäure und 10 Proz. Salzsäure enthaltenden Lösung anstellte.

Hebebrand[1]) hat bei der Ausarbeitung seiner kolorimetrischen Methode zur Bestimmung der Borsäure die Beobachtung gemacht, daß Eisenchlorid störend wirkt. Hebebrand führt ferner aus, daß auch die qualitative Prüfung auf Borsäure mit Kurkumapapier durch Eisenchlorid beeinflußt werde, und daß es möglich sei, daß das von K. Windisch beobachtete Fehlen von Borsäure in einzelnen Weinproben darauf zurückzuführen sei, daß der stärkere Eisengehalt dieser Weine das Auftreten der Farbenreaktionen verhindert hat.

Versuche, die ich selbst daraufhin angestellt habe, ergaben, daß wohl die Farbennuance, nicht aber die Empfindlichkeit der Reaktion durch die Anwesenheit praktisch bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln in Betracht kommender Eisenmengen beeinflußt wird. Es wurden Parallelversuche mit Kurkuminpapier bei Gegenwart und Abwesenheit von 0.5 Proz. $FeCl_3$ angestellt. (Siehe Tabelle III.)

Die praktische Empfindlichkeitsgrenze der Borsäurereaktion mit Kurkuminpapier bei Gegenwart von 10 Proz. Salzsäure liegt also bei einem Gehalt der zu prüfenden Lösung von 0.005 Proz. Borsäure. Nimmt man an, daß bei der Prüfung von Fleisch auf Borsäure nach der Vorschrift der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz bei einer Einwage von 50 g eine 5 ccm betragende Aschenlösung erhalten wird, und daß diese Aschenlösung 0.005 Proz. Borsäure enthält, so gelangen $\frac{0.005}{20}$, also 0.00025 g Borsäure zum Nachweis, welche aus 30 g Fleisch stammen. 100 g Fleisch enthalten demnach 0.00025×3.333, mithin 0.00083 g Borsäure, also noch nicht 1 mg. Durch das Experiment habe ich mich noch überzeugt, daß sich 1 mg Borsäure in 100 g Schabefleisch bei einer Einwage von 30 g Fleisch mittels der Kurkumareaktion recht gut nachweisen läßt. Das Kurkuminpapier färbte sich infolge der Gegenwart des aus dem Fleisch stammenden Eisens nicht rosa, sondern rotgelb (siehe Tabelle III), welche Farbe auf Zusatz von Ammoniak in schönes Violett überging. (Dieser Versuch zeigt auch, daß die Kurkumareaktion durch die aus dem Fleisch stammende Phosphorsäure nicht erschwert wird, wie Vaubel und Bartelt angeben.[2]) Es geht hieraus

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. V, S. 1047.
[2]) Chemiker-Zeitung 1905, S. 630.

Tabelle III.

	Nach dem Befeuchten mit	Bei Abwesenheit von Eisen	Bei Gegenwart von 0.5 Proz. $FeCl_3$
2 Proz. Borsäure 10 Proz. Salzsäure	getrocknet:	intensiv karmoisinrot	gelbrot
	NH_3	intensiv indigoblau	intensiv indigoblau
	$NaOH$	"	"
	CO_3Na_2	"	"
0.5 Proz. Borsäure 10 Proz. Salzsäure	getrocknet:	karmoisinrot	gelbrot
	NH_3	indigoblau	indigoblau
	$NaOH$	"	"
	CO_3Na_2	"	"
0.1 Proz. Borsäure 10 Proz. Salzsäure	getrocknet:	rosa bis karmoisinrot	gelbrosa
	NH_3	indigoblau	indigoblau
	$NaOH$	blaugrün	blaugrün
	CO_3Na_2	indigoblau	indigoblau
0.01 Proz. Borsäure 10 Proz. Salzsäure	getrocknet:	rosa	gelbrot
	NH_3	hell indigoblau	violettblau
	$NaOH$	blaugrün	blaugrün
	CO_3Na_2	hell indigoblau	hell indigoblau
0.005 Proz. Borsäure 10 Proz. Salzsäure	getrocknet:	rosa	rotgelb
	NH_3	violettblau	violett
	$NaOH$	blaugrün	blaugrün
	CO_3Na_2	violettblau	violettblau

hervor, daß die Borsäurereaktion mit Kurkumapapier zu scharf ist, um aus ihrem positiven Ausfall auf den Zusatz von Borsäure zum Untersuchungsmaterial zu schließen. Die Kurkumareaktion darf deshalb nur als Auslesereaktion gehandhabt werden.

Die Flammenreaktion auf Borsäure.

Der Wortlaut der oben zitierten amtlichen Anweisung zur Prüfung auf Borsäure ist nicht ganz klar. Einerseits heißt es: „. . . . Entsteht hierbei auf dem Kurkumapapier an der benetzten Stelle eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens Natriumkarbonatlösung in Blau übergeht, so ist Borsäure nachgewiesen. . . .“ Andrerseits heißt es weiter: „Der übrige Teil der alkalisch gemachten Aschenlösung wird eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure schwach angesäuert, die Flüssigkeit in eine Woulfesche Flasche gebracht, mit Methylalkohol versetzt, Wasserstoff durchgeleitet und letzterer angezündet; bei Gegenwart von Borsäure brennt er mit grüngesäumter Flamme.“

Ich dürfte wohl nicht fehlgehen, wenn ich mich der von Hefelmann[1]) allerdings nur angedeuteten Ansicht (siehe auch oben) an-

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1905, S. 232.

schließe, daß nach dem Sinne der amtlichen Vorschrift ein Borsäurezusatz erst dann nachgewiesen ist, wenn die Flammenreaktion positiv ausfällt.

Was die Ausführung der Flammenreaktion betrifft, so gibt es bekanntlich eine ganze Reihe von Modifikationen derselben. Bei der rohesten Ausführungsform wird die zu prüfende Asche bzw. Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt, Alkohol zugesetzt und die Mischung angezündet. Diese Art der Ausführung wird von O. v. Spindler[1]) verworfen, da die Grünfärbung selbst bei Gegenwart von einigen Zentigrammen Borsäure nicht immer zu erkennen sei, zumal bei Gegenwart von großen Mengen Chlornatrium und Calcium oder Kaliumsalzen, welche die Grünfärbung leicht verdecken. Ganz bedeutend empfindlicher wird die Methode nach v. Spindler, wenn man den Äthylalkohol durch Methylalkohol ersetzt. Nach demselben Verfasser hat die Methode des direkten Abbrennens aber noch andere Nachteile; zunächst ist auf die Gegenwart von Kupfer- und Baryumsalzen Rücksicht zu nehmen, dann ist auch nicht zu vergessen, daß Chlormethyl und Chloräthyl, welche sich bei der Reaktion bilden können, die Flamme gleichfalls grün färben.

Dieselben Bedenken machen sich gegen die kürzlich von Castellana[2]) beschriebene Methode geltend; diese beruht darauf, daß man die zu untersuchende Substanz mit überschüssigem äthylschwefelsauren Kalium erhitzt, bis aus dem Röhrchen die ersten Dämpfe austreten, die mit einer an dem äußeren Rande deutlich grüngefärbten Flamme brennen. Nach Castellana läßt sich so noch $^1/_2$ mg Borsäure mit Sicherheit nachweisen.

Die Reaktion ist nach meinen Versuchen recht schön, doch können einigermaßen beträchtliche Mengen Chlornatrium zu Täuschungen Anlaß geben. Bei Gegenwart von Kochsalz brennen die Dämpfe gegen das Ende der Entwicklung mit blaugrün gesäumter Flamme, während die Borsäureflamme allerdings schon zu Anfang sichtbar wird und mehr hellgrün erscheint.

Als einzig rationelle Methode empfiehlt v. Spindler (l. c.) die Methylalkohol-Wasserstoffmethode, wie sie in die Prüfungsvorschrift der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz aufgenommen ist (s. o.). v. Spindler hat diese Methode in einigen Punkten modifiziert. Zunächst bringt er die schon von dem Entdecker der Methode — Rosenbladt — vorgesehene Vereinfachung in Erinnerung, welche darin besteht, daß man den Wasserstoff durch Leuchtgas ersetzt, wodurch die Unsicherheit in dem Funktionieren eines Gasentwicklers wegfällt und die Explosionsgefahr verringert wird. Das Leuchten der Gasflamme tritt erst bei einer gewissen Größe derselben auf, so daß die Flamme bei langsamem Ausströmen des Gases ungefärbt bleibt. Eine Verdünnung des Methylalkohols mit Wasser ist nach v. Spindler möglichst zu vermeiden, da hierdurch die Empfindlichkeit der Reaktion stark beeinträchtigt wird. Dagegen wird sie durch Erwärmen verstärkt. Nach

[1]) Chemiker-Zeitung 1905, S. 566.
[2]) Chem. Centralbl. 1905, I, Nr. 24.

dem genannten Verfasser gibt eine Lösung von $^1/_{10}$ mg Borsäure in etwa 100 ccm Methylalkohol von 98 Proz. bei etwa 250 ccm fassender Flasche im Leuchtgasstrom noch eine Flammenfärbung, welche nach etwa 2 Min. erscheint und etwa 1 Min. deutlich anhält. — v. Spindler hat endlich gefunden, daß sich in vielen Fällen, so z. B. bei Wurstwaren, die Veraschung umgehen läßt, er schlägt daher vor, in folgender Weise zu verfahren: „5—10 g der fein zerschnittenen Substanz werden mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Mörser möglichst zu Brei zerrieben und so in die Flasche zum Methylalkohol gebracht. Die Flasche befindet sich in einem auf 70—75° zu haltenden Wasserbade. Zündet man das durch die Mischung streichende Leuchtgas an, so ist bei Gegenwart der geringsten Borsäuremenge die Flamme sofort lebhaft grün gefärbt. Die Substanzmenge darf nicht zu groß gewählt werden im Verhältnis zu der Menge des Methylalkohols, die etwa 30—40 ccm betragen soll, da sonst die zugeführte Wassermenge die Empfindlichkeit beeinträchtigt. Aus demselben Grunde ist es nicht zu empfehlen, mehrere Proben hintereinander in die gleiche Methylalkoholmenge zu bringen, für jeden Versuch sollte der Methylalkohol gewechselt werden.“

Was die Empfindlichkeit der Methylalkohol-Wasserstoffmethode betrifft, so befinden sich meine Beobachtungen nicht in Übereinstimmung mit denjenigen v. Spindlers. Ich mischte je 5 ccm Borsäurelösung von verschiedenem Gehalt mit je 50 ccm Methylalkohol, säuerte mit einigen Tropfen Salzsäure an und prüfte sowohl nach der Methode mit reinem Wasserstoff, als nach derjenigen mit Leuchtgas unter Erwärmen der Entwicklungsflasche. Mit Wasserstoff und ohne Erwärmen konnte ich nicht weniger als 3 mg, mit Leuchtgas unter Erwärmen nicht weniger als 2 mg Borsäure nachweisen. Bemerkt sei, daß ich das Gas aus einer Platinspitze ausströmen ließ und die Flamme mit einem innen geschwärzten und mit einer seitlichen Beobachtungsöffnung versehenen Pappzylinder umgab. Wenn ich auch meine Beobachtungen von anderer Seite kontrollieren und bestätigen ließ, so ist es doch nicht unmöglich, daß die Unterschiede in den von v. Spindler und mir beobachteten Empfindlichkeitsgrenzen subjektiver Natur sind. In diesem Falle würde allerdings die Flammenreaktion den Wert als ausschlaggebender Faktor verlieren, und es würde keineswegs genügen, aus dem qualitativen Nachweis von Borsäure auf den Zusatz derselben zum Untersuchungsmaterial zu schließen. Sind dagegen die von mir beobachteten Empfindlichkeitsgrenzen allgemein gültig, lassen sich also nach der Vorschrift der Ausführungsbestimmungen nicht weniger als 3 mg, mithin in 100 g Fleisch 1 cg Borsäure durch die Flammenreaktion nachweisen, so halte ich eine weitergehende Untersuchung für unnötig, denn 0.01 Proz. dürfte die höchste Borsäuremenge sein, welche unbeabsichtigt in Nahrungsmittel gelangen kann.

Es dürfte sich daher empfehlen, daß die Empfindlichkeitsgrenze der Flammenreaktion auch von anderer Seite nachgeprüft wird.

Jedenfalls wird es angebracht sein, daß man sich in zweifelhaften Fällen nicht mit dem qualitativen Nachweis begnügt, sondern die vorhandene Borsäuremenge annähernd feststellt. Eine genaue quanti-

tative Bestimmung ist unnötig, für eine approximative Bestimmung ist das kolorimetrische Verfahren von Hebebrand[1]) ausgezeichnet geeignet.

Verweisen möchte ich noch darauf, daß für die Isolierung der Borsäure aus Fleisch und Fetten von Hebebrand (l. c.) einige Vorschläge gemacht sind, welche das Veraschen großer Substanzmengen umgehen.

Zwei neue Farbreaktionen auf Borsäure.

Der Umstand, daß nicht nur der Kurkumafarbstoff, sondern, wie Lucien Robin[2]) gezeigt hat, auch ein anderer Pflanzenfarbstoff, derjenige der Blüten von Mimosa, mit Borsäure eine Farbreaktion gibt, veranlaßte mich, nach anderen derartig reagierenden Farbstoffen Umschau zu halten. Ich fand solche in den als Flores Carthami (Saflor) und Flores Calendulae (Ringelblumen) bekannten Drogen. Als Reagenzien wurden Tinkturen verwendet, welche durch 24stündiges Mazerieren von einem Teile der Drogen mit 10 Teilen 50 Vol.-prozentigem Alkohol, Abpressen und Filtrieren hergestellt waren.

Mischt man in einem Porzellanschälchen 1—2 ccm einer schwachen Borsäurelösung mit 3 Tropfen 25prozentiger Salzsäure und 2 Tropfen der wie oben angegeben bereiteten Kalendulatinktur, so hinterbleibt beim Eindampfen ein zitronengelber Rückstand, der sich beim Befeuchten mit 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit vorübergehend schön gelbrot färbt. Die Lösung in Ammoniak bleibt noch einige Zeit rotgelb. Verwendet man dagegen an Stelle der Borsäurelösung reines Wasser, so hinterbleibt ein nur ganz schwach gelber Rückstand, der sich mit Ammoniakflüssigkeit zitronengelb färbt und eine zitronengelbe Lösung liefert.

Stellt man die Reaktion in gleicher Weise mit Carthamustinktur an (1—2 ccm Borsäurelösung, 3 Tropfen Salzsäure, 3 Tropfen Carthamustinktur), so erhält man sowohl bei Abwesenheit als bei Anwesenheit von Borsäure einen braungelben Rückstand (der im letzteren Falle dunkler ist), welcher sich bei Befeuchten mit Ammoniak nur bei Gegenwart von Borsäure vorübergehend rot färbt und sich dann mit gelbroter Farbe löst; bei Abwesenheit von Borsäure löst sich der Rückstand mit grüngelber Farbe, ohne sich rot zu färben.

Beide Reaktionen sind ziemlich empfindlich, sie treten mit $^1/_{10}$ mg Borsäure noch sehr deutlich ein. Besondere praktische Bedeutung messe ich ihnen nicht bei, da wir in dem Nachweis mit Kurkumapapier eine genügend scharfe und charakteristische Reaktion besitzen.

II.[3])

Seit dem Inkrafttreten des „Gesetzes betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau" vom 3. Juni 1900 gehört die Prüfung von Fleischwaren und Fetten auf Borsäure zu den häufigeren Operationen im nah-

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. V, S. 55 u. S. 1044.

[2]) Ann. chim. analyt. 1904, 9, 336—338 (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, 9, S. 627).

[3]) Vgl. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. XI. J., 137—144.

rungsmittelchemischen Laboratorium. Trotz dieses Umstandes und trotz der zahlreichen über diesen Gegenstand vorliegenden Abhandlungen fehlt es noch an einer Methode des Borsäurenachweises in Fleisch und Fetten, welche den praktischen Bedürfnissen in jeder Beziehung Rechnung trägt. Am wenigsten kann man dies von der in der amtlichen Anweisung gegebenen Vorschrift behaupten. Die Mängel dieser amtlichen Methode bestehen:

1. In der Notwendigkeit, eine größere Menge Fleisch bzw. Fett bei Gegenwart reichlicher Mengen von Salzen zu veraschen, eine Arbeit, die besonders bei Fleischwaren nicht nur wegen des unangenehmen Geruches, sondern auch wegen der Schwierigkeit und Langwierigkeit der vollständigen Veraschung lästig und zeitraubend ist.

2. In der großen Aschenmenge, welche man erhält, und die ein völliges Lösen der Asche in wenig Salzsäure zur Unmöglichkeit macht.

3. In dem Mangel einer Angabe über die Menge und Stärke der zum Auflösen der Asche zu verwendenden Salzsäure.

4. In dem Mangel einer Vorschrift für die Herstellung des zu verwendenden Kurkumapapieres.

Ich will davon absehen, auch die weiteren Angaben der amtlichen Vorschrift über den Nachweis der Borsäure mittels der Flammenreaktion zu kritisieren, da ich zunächst nur die Kurkumareaktion im Auge habe, welche meines Erachtens für einen endgültigen Nachweis der Borsäure ausreicht, wenn sie zweckentsprechend gehandhabt wird. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die soeben angeführten Mängel der amtlichen Methode zu vermeiden, d. h. vor allen Dingen unter gleichmäßigen festgelegten Bedingungen zu arbeiten und somit die Methode möglichst quantitativ auszugestalten.

Die Erkenntnis dieser Notwendigkeit hat mich vor kurzem veranlaßt, die Kurkumareaktion eingehend zu studieren.[1])

Umfangreiche Versuche mit Kurkumapapieren des Handels und nach den verschiedensten Vorschriften selbst hergestellten Kurkumapapieren lehrten mich, daß die Schärfe der Kurkumareaktion je nach der Beschaffenheit des verwendeten Kurkumapapiers und je nach der vorhandenen Salzsäuremenge ganz außerordentlich verschieden ist. Von ganz bedeutendem Einfluß ist die Salzsäuremenge. Bei Gegenwart von nur geringen Mengen Salzsäure (0.1 Proz. HCl) gaben einzelne Papiere schon mit 2prozentigen Borsäurelösungen nur ganz schwache Reaktionen und versagten zum Teil bei 0.05 Proz. Borsäure schon vollständig; bei Gegenwart von 10 Proz. HCl ließen sich dagegen mit denselben Papieren teilweise noch 0.01 Proz. Borsäure nachweisen.

Auf Grund der bei diesen an der angegebenen Stelle eingehend beschriebenen Versuchen gemachten Erfahrungen schlug ich vor, an Stelle der bisher nach den verschiedensten Vorschriften hergestellten Kurkumapapiere ein nach folgender Vorschrift bereitetes Kurkuminpapier zu verwenden:

[1]) Siehe vorstehende Mitteilung.

„Man löst 0.05 g Kurkumin (Merck) in 100 ccm 99prozentigem Alkohol, tränkt hiermit Filtrierpapierstreifen und hängt diese im Dunkeln zum Trocknen auf. Nach 1/2—1 Stunde ist das Papier gebrauchsfertig. Man bewahrt es vor Licht geschützt in Glasstöpselgläsern auf."

Diese Vorschrift ist bequem, sie ermöglicht eine stets gleichmäßige Beschaffenheit des Reagenzpapieres und erübrigt bei der schnellen Herstellbarkeit das Halten größerer Vorräte. Dieser letztere Umstand ist nicht unwichtig, da auch bei sorgfältiger Aufbewahrung die Empfindlichkeit des Kurkumapapiers nachläßt.

Mit so hergestelltem Kurkumapapier lassen sich bei Gegenwart von 10 Proz. Salzsäure noch 0.005 Proz. Borsäure einwandfrei nachweisen. Auch bei Anwesenheit noch geringerer Borsäuremengen erhält man Reaktionen, welche jedoch nach meinem Dafürhalten nicht mehr genügend eindeutig sind, aber immerhin als zweifelhafte Borsäurereaktionen zu Meinungsverschiedenheiten Anlaß geben können. Dasselbe gilt von sehr schwachen rötlichen Rändern, wie man sie häufig auf dem Papier an der Grenze der eingetrockneten Flüssigkeit beobachtet und wie ich sie auch mit auf 10 Proz. verdünnter reiner, sowohl wie roher Salzsäure erhalten habe. Diese Färbungen rühren, wie ich weiter unten zeigen werde, tatsächlich von einem sehr geringen Borsäuregehalt der Salzsäure her.

Nicht nur durch die Reagenzien können mehr oder weniger deutliche Borsäurereaktionen veranlaßt werden, sondern auch durch Spuren von Borsäure, welche unbeabsichtigterweise in das Untersuchungsmaterial gelangt sind. Von fahrlässigen Beimengungen sehe ich natürlich ab; als Fahrlässigkeit kann man jedoch nicht die Verwendung schwach borsäurehaltigen Kochsalzes bezeichnen. Die von einer Seite gestellte Forderung der Verwendung „völlig borsäurefreier" Ingredienzien [1]), wie Kochsalz etc., schießt entschieden über das Ziel hinaus und dürfte häufig sogar unerfüllbar sein [2]); ist es doch noch zweifelhaft, ob völlig borsäurefreies Kochsalz überhaupt im Handel vorkommt. [3])

Die Möglichkeit des Vorhandenseins geringer Spuren Borsäure in den Reagenzien sowohl als im unverfälschten Untersuchungsmaterial bedeutet einen großen Übelstand. Es erklären sich hierdurch die in letzter Zeit vorgekommenen abweichenden Beurteilungen des Vorhandenseins oder der Abwesenheit von Borsäure durch verschiedene Gutachter, ein Umstand, der das Vertrauen zum chemischen Sachverständigen zu erschüttern geeignet ist und naturgemäß auch eine Beunruhigung der betroffenen Handelskreise nach sich zieht. Ich habe früher [4]) gezeigt, daß es bei der Verwendung empfindlichen Kurkumapapiers bei Gegenwart der nötigen Menge Salzsäure möglich ist, nach der Vorschrift der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz noch 1 mg Borsäure in 100 g Fleisch

---

[1]) Vgl. M. Fritzsche, Apotheker-Zeitung 1905, 20, Nr. 84.

[2]) Vgl. G. Fendler, Apotheker-Zeitung 1905, 20, Nr. 85.

[3]) A. Hebebrand, diese Zeitschr. 1902, 5, 1046; G. Fendler, Apotheker-Zeitung 1905, 20, 757; A. Goske, diese Zeitschrift 1905, 10, 242.

[4]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, 20, 778.

einwandfrei nachzuweisen. Bei Verwendung weniger empfindlichen Kurkumapapiers und in schwach salzsaurer Lösung würden dagegen weit größere Mengen Borsäure dem Nachweis entgehen. Es läßt sich mithin ohne die Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen aus einem positiven Ausfall der Kurkumareaktion kein Schluß auf die ungefähre Menge der vorhandenen Borsäuremenge ziehen. Ein positiver Ausfall der Kurkumareaktion berechtigt nach meinen obigen Ausführungen auch nicht in jedem Falle, einen absichtlichen oder fahrlässigen Borsäurezusatz zum Untersuchungsmaterial zu folgern. Es erscheint mir somit notwendig, eine Übereinkunft dahin zu treffen, daß eine Beanstandung borsäurehaltigen Fleisches oder borsäurehaltiger Fette erst bei einem bestimmten Gehalt derselben an Borsäure erfolgt, vorausgesetzt, daß nicht ein absichtlicher oder fahrlässiger Zusatz nachgewiesen werden kann.[1])

Da wohl einerseits mit Sicherheit anzunehmen ist, daß mehr als 0.01 Proz. Borsäure normalerweise nicht in das unverfälschte Untersuchungsmaterial gelangen werden, und daß andrerseits eine so geringe Menge kaum absichtlich zu Konservierungszwecken zugesetzt wird, da sie als unwirksam zu betrachten ist, so wäre es vielleicht zweckmäßig, 0.01 Proz. als höchst zulässige Grenze anzusehen. Auch die Normierung dieser Grenze auf 0.005 Proz. würde meinem Erachten nach keine Härte bedeuten.

Aus der Festsetzung einer derartigen Grenzzahl wäre jedoch eine Konsequenz zu ziehen. Entweder muß die qualitative Reaktion derart gestaltet werden, daß sie erst Mengen von mehr als 0.01 bzw. 0.005 Proz. Borsäure anzeigt, oder aber es ist unerläßlich, jedem positiven Ausfall der qualitativen Reaktion eine quantitative Bestimmung der Borsäure folgen zu lassen.

Die erstere Forderung der Einstellung der qualitativen Reaktion auf eine bestimmte Borsäuremenge läßt sich bei der Kurkumareaktion kaum durchführen. Noch weniger geeignet ist hierfür die Flammenreaktion, deren Beurteilung zu sehr vom subjektiven Empfinden abzuhängen scheint[2]), als daß ihr eine ausschlaggebende Bedeutung zuzuerkennen wäre.

Die zweite Forderung der quantitativen Bestimmung qualitativ nachgewiesener Borsäure läßt sich theoretisch ohne weiteres erfüllen. Praktisch ist jedoch zu bedenken, daß sie dem Untersuchenden eine unverhältnismäßig große Arbeitslast aufbürdet. Die Forderung der quantitativen Bestimmung in jedem Falle wurde in erster Linie von Hebebrand[3]) vertreten. Den gleichen Standpunkt vertreten Matthes und Fr. Müller.[4]) Jedoch hat es auch nicht an Stimmen gefehlt, welche aus leicht verständlichen Gründen gegen diese Forderung laut wurden.

Eine quantitative Bestimmung der qualitativ nachgewiesenen Borsäure wird sich nun naturgemäß in der überwiegenden Mehrzahl der

---

[1]) Als absichtlicher bzw. fahrlässiger Zusatz wäre natürlich auch die Verwendung borsäurehaltigen Verpackungsmaterials anzusehen.

[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, 20, 778.

[3]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1902, 5, 55 und 1044.

[4]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1905, 10, 541.

Fälle erübrigen, wenn es möglich ist, die Kurkumareaktion so zu handhaben, daß sie einen annähernden Anhalt für die Menge der vorhandenen Borsäure gibt. Kann man beispielsweise aus der qualitativen Reaktion mit Sicherheit schließen, ob das Untersuchungsmaterial mehr als 0.05 oder 0.03 Proz. Borsäure enthält, so wird man nur in solchen Fällen zu einer quantitativen Bestimmung genötigt sein, in denen ein schwächerer Ausfall der qualitativen Reaktion nicht mehr mit Sicherheit darauf schließen läßt, daß mehr als die geduldete Menge Borsäure vorhanden ist. Eine derartige Handhabung der Kurkumareaktion ist möglich, wie ich sogleich zeigen werde. Da es jedoch für diesen Zweck notwendig ist, stets unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, so will ich zunächst das von mir eingeschlagene Verfahren der Isolierung der Borsäure aus dem Untersuchungsmaterial beschreiben:

5 g der möglichst zerkleinerten Fleischmasse bzw. 5 g Fett werden in einem kleinen, mit Ausguß versehenen Porzellanmörser mit 0.25 ccm 20prozentiger Schwefelsäure innig verrieben. Man extrahiert alsdann mit 90prozentigem Alkohol derart, daß das Untersuchungsmaterial mittels des Pistills mit kleinen Mengen Alkohol gut verrieben und durchknetet wird. Der Alkohol wird nun in einen Meßzylinder abgegossen, mit der Vorsicht, daß die zu extrahierende Substanz möglichst im Mörser verbleibt. Das Verreiben und Durchkneten mit kleinen Mengen Alkohol wird fortgesetzt, bis die vereinigten Auszüge 50 ccm betragen. Hiervon werden 25 ccm abfiltriert, mit 0.5 ccm 15prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht und in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird verascht.[1]) Die Asche wird nach dem Erkalten in 2.5 ccm 12.5prozentiger Salzsäure gelöst.

Wie man sieht, sind die Verhältnisse derart gewählt, daß 100 ccm der Aschenlösung 100 g Fleisch entsprechen.

Was nun die Prüfung dieser Aschenlösung auf Borsäure betrifft, so kann man dieselbe zur Orientierung zunächst in üblicher Weise ausführen. Zu diesem Zwecke wird ein Streifen in oben angegebener Weise hergestellten Kurkuminpapieres in die Flüssigkeit getaucht und auf einem Uhrglas im o f f e n e n Wassertrockenschrank getrocknet.[2]) Bei Gegenwart von Borsäure ist alsdann die benetzt gewesene Stelle je nach der Borsäuremenge rötlichgelb bis rosa bis karmoisinrot und wird beim Befeuchten mit 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit blauviolett bis indigoblau. Wenn man auf diese Weise auch schon einen Anhalt bekommt, ob nennenswerte Mengen Borsäure zugegen sind, so geht die Entstehung der roten Färbung beim Erwärmen doch zu schnell vor sich, als daß man einigermaßen zuverlässig die Menge der vorhandenen Borsäure

[1]) Man braucht hierbei starkes Erhitzen nicht zu scheuen. Die Veraschung ist alsdann in wenigen Minuten beendet.

[2]) Durch das Offenlassen des Schrankes vermeidet man eine zu starke Erhitzung des Papieres. Man muß, worauf ich bereits in meiner früheren Arbeit aufmerksam machte, besonders bei Gegenwart kleiner Borsäuremengen das Trocknen beobachten und das Uhrglas aus dem Schrank nehmen, sobald das Papier sich trocken anfühlt. Man wartet alsdann noch etwa 2 Minuten, ehe man die Färbung beobachtet, damit das Papier während dieser Zeit völlig abtrocknen kann, wobei sich die Färbung zu vertiefen pflegt.

schätzen könnte. Dies ist jedoch möglich, wenn man die Reaktion ohne Beschleunigung durch Erwärmen vor sich gehen läßt.

Taucht man einen Streifen Kurkuminpapier in eine 0.2prozentige, 10 Proz. Chlorwasserstoff enthaltende Borsäurelösung und legt ihn auf ein Uhrglas, so beginnt die angefeuchtete Stelle sich schon nach etwa 1 Minute zu verfärben, wird zunächst rotgelb, um bereits nach wenigen Minuten eine deutlich rote Farbe anzunehmen, welche sich bald zu einem intensiven Ziegel- bis Karmoisinrot vertieft: fast ebenso verhält sich eine 0.15prozentige Borsäurelösung. Taucht man die Kurkuminpapierstreifen jedoch gleichzeitig in die beiden verschieden starken Lösungen und legt sie nebeneinander, so wird man sehen, daß bei der stärkeren Lösung die Färbung schneller eintritt, als bei der schwächeren; der Unterschied verwischt sich nach 5—10 Minuten. Bei einer 0.1prozentigen Borsäurelösung tritt die Färbung noch später ein, und der Unterschied gegen die 0.15prozentige Lösung ist ziemlich lange deutlich sichtbar. Dasselbe gilt sinngemäß für noch schwächere Lösungen. Die weiter unten folgende Tabelle wird dies am besten erläutern.

Für meine Versuche verwendete ich Vergleichslösungen mit 0.2, 0.15, 0.10, 0.05, 0.03, 0.01, 0.005, 0.001 und 0 g Borsäure in 100 ccm, welche außerdem je 10 ccm 20prozentiger Schwefelsäure, 20 ccm 15prozentiger Natronlauge und 50 ccm 25prozentiger Salzsäure in 100 ccm enthielten, also sämtliche Reagenzien in dem gleichen Verhältnis, wie sie in der aus dem Untersuchungsmaterial nach oben von mir gegebener Vorschrift erhaltenen Aschenlösung enthalten sind.

Taucht man in diese Vergleichslösungen Kurkuminpapierstreifen [1]) ein und legt sie nebeneinander auf eine mit weißer Papierunterlage versehene Glasplatte, so kann man die Unterschiede in der Schnelligkeit und Stärke der eintretenden Färbung bei Tageslicht sehr schön verfolgen, wie die Angaben in der folgenden Tabelle zeigen. (Siehe S. 315.)

Nach etwa 25 Minuten zeigen die in die 0.2—0.005prozentigen Lösungen getauchten Papierstreifen eine sehr hübsche Farbenskala. Nach dieser Zeit ist auch der Unterschied zwischen 0.005 und 0.001 Proz. deutlich, während der Unterschied zwischen 0.001 und 0 Proz. auch nach einer Stunde noch sehr gering ist.

Um nun den Borsäuregehalt der in oben angegebener Weise aus dem Untersuchungsmaterial erhaltenen salzsauren Aschenlösung schätzungsweise zu ermitteln, taucht man möglichst schnell hintereinander je einen Streifen Kurkumapapier in je eine der verschiedenen Vergleichslösungen (mit der schwächsten Lösung anfangend) und legt die Streifen nach dem Borsäuregehalt der Vergleichslösungen geordnet nebeneinander auf eine mit weißer Unterlage versehene Glasplatte; hierauf wird ein Streifen in die zu untersuchende Aschenlösung getaucht und neben die Vergleichsstreifen gelegt. Fast sofort wird man erkennen können, ob die zu untersuchende Flüssigkeit mehr als 0.2 Proz. Borsäure enthält. Tritt dagegen die Färbung des Versuchsstreifens langsamer ein, als diejenige des Vergleichsstreifens mit 0.2 Proz. Borsäure, so beobachtet man ihn von Zeit

[1]) Ich verwende Streifen von etwa 12 mm Breite und 9—10 cm Länge.

Zeit der Beobachtung	Gehalt der Lösung an Borsäure							
	0.2 Proz.	0.15 Proz.	0.10 Proz.	0.05 Proz.	0.03 Proz.	0.01 Proz.	0.005 Proz.	0.001 Proz.
Nach 1 Min.	Beginn der Verfärbung	—	—	—	—	—	—	—
Nach 2 Min.	—	Beginn der Verfärbung	—	—	—	—	—	—
Nach 3 Min.	—	—	Beginn der Verfärbung	—	—	—	—	—
Nach 5 Min.	orangerot	gelbrot	rotgelb	Beginn der Verfärbung	—	—	—	—
Nach 7 Min.	ziegelrot	orangerot	gelbrot	—	—	—	—	—
Nach 10 Min.	ziegel- bis karmoisinrot	ziegelrot	orangerot	rotgelb	Beginn der Verfärbung	—	—	—
Nach 15 Min.	ziegel- bis karmoisinrot	ziegelrot	orange-ziegelrot	gelbrot	rotgelb	Beginn der Verfärbung	—	—
Nach 25 Min.	karmoisinrot	ziegel- bis karmoisinrot	ziegelrot	schön gelbrot	gelbrot	rötlichgelb	Beginn der Verfärbung	—
Nach 45 Min.	karmoisinrot	karmoisinrot	ziegel- bis karmoisinrot	ziegelrot	orangerot	rotgelb	rötlichgelb	—
Nach 60 Min.	karmoisinrot	karmoisinrot	ziegel- bis karmoisinrot	ziegelrot	orangerot	gelbrot	rötlichgelb	Minimale Verfärbung

zu Zeit und legt ihn beim Eintreten der Verfärbung zur Erleichterung des Vergleichs neben die sich ungefähr ebenso verhaltenden Vergleichsstreifen. Spätestens nach 30 Minuten vermag man zu entscheiden, ob in der Versuchslösung weniger als 0.005 Proz. Borsäure vorhanden sind, eine Menge, die praktisch = 0 zu setzen sein dürfte. Die Abschätzung größerer Mengen geht natürlich entsprechend schneller vor sich. So kann man schon nach etwa 5 Minuten entscheiden, ob sie weniger als 0.03 Proz. enthält.

Die Abschätzung von Mengen, die über 0.2 Proz. betragen, ist nicht ratsam, da zu diesem Zweck eine Verdünnung der Versuchsflüssigkeit notwendig ist, wodurch sich der Fehler beim Ablesen naturgemäß multipliziert. Es dürfte in solchen Fällen für unsere Zwecke genügen, zu entscheiden, daß mehr als 0.2 Proz. Borsäure vorhanden sind. Ebenso ist

eine Abschätzung der unter 0.005 Proz. liegenden Borsäuremengen unnötig. Mithin genügen für die praktische Ausführung die Vergleichslösungen mit 0.2, 0.15, 0.1, 0.05, 0.03, 0.01 und 0.005 Proz. Borsäure. Diese Lösungen, welche unbegrenzt haltbar sind, können vorrätig gehalten werden.

Um zu ermitteln, wie weit man sich auf diese Methode verlassen kann, habe ich sie an einer Reihe von Fleisch- und Fettproben praktisch durchgeführt bzw. durchführen lassen. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle verzeichnet. Die Mischungen Nr. 1—23 wurden von anderer Seite gemacht und von mir untersucht, Nr. 24—33 sind von mir gemischt und von anderer Seite untersucht.

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Zugesetzte Borsäuremenge	Der Borsäuregehalt wurde geschätzt auf	Die Borsäure wurde zugesetzt in Form von	Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Zugesetzte Borsäuremenge	Der Borsäuregehalt wurde geschätzt auf	Die Borsäure wurde zugesetzt in Form von
		Prozent					Prozent		
1	Butter . .	0	0	—	18	Leberwurst	0.220	etwa 0.150	Borax
2	„ . .	0.014	etwa 0.008	Borsäure	19	Talg . .	0.028	„ 0.020	Borsäure
3	„ . .	0.082	„ 0.100	„	20	„ . .	0.380	„ 0.300	„
4	„ . .	0.240	„ 0.200	Borax	21	„ . .	0.014	„ 0.010	Borax
5	Hackfleisch	0.004	„ 0.003	„	22	Speck . .	0.006	„ 0.005	„
6	„	0.032	„ 0.025	Borsäure	23	„ . .	0	0	—
7	„	0.160	„ 0.150	Borax	24	Leberwurst	0.050	„ 0.040	Borsäure
8	„	0.066	„ 0.050	„	25	„	0.020	„ 0.020	Borax
9	„	0.006	„ 0.005	Borsäure	26	„	0.300	mehr als 0.200	Borsäure
10	„	0.560	„ 0.600	„					
11	„	0.002	weniger als 0.005	„	27	Butter . .	0.006	etwa 0.005	„
					28	„	0.110	„ 0.120	Borax
12	Talg . . .	0.008	etwa 0.010	Borax	29	Geräuchert. Schinken	0.002	„ 0.004	Borsäure
13	„ . . .	0.022	„ 0.010	„					
14	„ . . .	0.044	„ 0.030	„	30	„	0.080	„ 0.120	Borax
15	Leberwurst	0	0	—	31	„	0.010	„ 0.010	Borsäure
16	„	0.052	„ 0.050	Borsäure	32	Talg . .	0.300	„ 0.200	Borax
17	„	0.120	„ 0.100	Borax	33	„ . .	0.016	„ 0.012	Borsäure

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man sagen, daß es überflüssig ist, in allen denjenigen Untersuchungsobjekten eine quantitative Bestimmung der Borsäure vorzunehmen, in welchen nach der oben angegebenen Methode der Borsäuregehalt zu 0.03 oder mehr bzw. zu 0.005 oder weniger geschätzt wird. Es verbleibt mithin die Notwendigkeit einer quantitativen Bestimmung[1]) nur für diejenigen Proben, in welchen der Borsäuregehalt schätzungsweise kleiner als 0.03 und größer als 0.005 ist; diese Proben dürften in der Praxis nur einen sehr geringen Prozentsatz ausmachen.

[1]) Für diese Zwecke genügt das kolorimetrische Verfahren von A. Hebebrand.

Zum Borsäuregehalt der Reagenzien.

A. Goske[1]) empfahl vor kurzem für den Nachweis geringer Mengen Borsäure das kapillaranalytische Verfahren. Zu diesem Zwecke läßt er Kurkumapapierstreifen von etwa 20 cm Länge und 2 cm Breite in die salzsaure Borsäurelösung eintauchen. Die Flüssigkeit steigt infolge der Kapillarkraft des Papieres in diesem eine bestimmte Strecke in die Höhe, und am obersten Ende bildet sich nach Goske bei Gegenwart geringster Borsäuremengen eine große bräunlichrote Zone, die nach leichtem Trocknen an der Luft mit Sodalösung sich blau färbt. Goske ließ den Streifen mehrere Stunden eintauchen und beobachtete dann je nach deren Borsäuregehalt eine größere oder kleinere, tiefer oder höher beginnende Zone. Es gelang ihm auf diese Weise, Mengen unter 0.001 Proz. bis 0.0001 Proz. Borsäure einwandfrei nachzuweisen.

Dieses Verfahren schien mir geeignet, gewisse Nahrungsmittel auf einen natürlichen Borsäuregehalt zu prüfen. Für diesen Zweck ist die Verwendung völlig borsäurefreier Reagenzien natürlich Bedingung. Ich mußte mich leider überzeugen, daß diese Bedingung kaum zu erfüllen ist. Für meine Versuche verwendete ich nach meiner obigen Angabe hergestelltes Kurkuminpapier in Streifen von etwa 2 cm Breite und etwa 40 cm Länge.

Wie ich bereits oben erwähnte, erhält man bei vorsichtigem Arbeiten unter Verwendung empfindlichen Kurkuminpapieres bei der in üblicher Weise angestellten Probe bereits mit 10prozentiger Salzsäure allein minimale Borsäurereaktionen. Deutlicher ist diese Reaktion bei der Anwendung des kapillaranalytischen Verfahrens.

Ich verdünnte 25prozentige reine Salzsäure des Handels mit destilliertem Wasser auf 10 Proz. und ließ in diese Flüssigkeit über Nacht das unterste Ende eines aufgehängten, etwa 40 cm langen Kurkuminpapierstreifens eintauchen. Die Steighöhe der Flüssigkeit betrug am anderen Morgen etwa 30 cm; hiervon waren die untersten 10—12 cm rein gelb, dann ging die Färbung nach oben zu allmählich in Rot über; die oberste 4—5 mm breite Zone war schön hellrot und färbte sich mit 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit deutlich blau.

Verschiedene Versuche, welche ich nun anstellte, um borsäurefreie Salzsäure zu erhalten, mißlangen vollständig. Ich versetzte die Salzsäure mit Methylalkohol und destillierte diesen ab; die so behandelte Salzsäure verhielt sich nicht anders als vorher, auch wenn ich das zum Verdünnen verwendete destillierte Wasser noch einmal unter Sodazusatz destillierte. Von mir selbst aus Chlorammonium und Schwefelsäure gewonnene Salzsäure gab gleichfalls eine ebenso starke Borsäurereaktion wie die käufliche Säure, selbst dann, wenn ich, um einen Borsäuregehalt des Glases möglichst auszuschalten, die gasförmige Salzsäure direkt in das in einer Platinschale befindliche reine destillierte Wasser leitete. Nicht anders verhielt sich Salzsäure, die ich aus Chlorammonium bzw. aus Kochsalz herstellte, welche vorher zur Reinigung aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt waren.

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1905, 10, 242.

Diese Umstände veranlaßten mich, die, wie oben erwähnt, beabsichtigten Versuche aufzugeben.

Daß nicht nur Salzsäure allein borsäurehaltig ist, geht daraus hervor, daß ich auch mit 10prozentiger Schwefelsäure eine Borsäurereaktion erhielt. Bei diesem Versuch betrug die Steighöhe der Flüssigkeit etwa 30 cm; die untersten 9 cm waren rein gelb, von da an war der Streifen zunächst rotbraun, dann hellrot, dann wieder rotbraun. Beim Übersättigen mit Ammoniak wurde die hellrote Zone deutlich blau.

Selbst 10prozentige Essigsäure lieferte bei etwa 15 cm Steighöhe eine etwa 2 mm breite, hellrötliche Grenzzone, die sich mit Ammoniak graublau färbte.

In anderen Reagenzien, wie Natronhydrat und Natronlauge, hat bereits A. Hebebrand[1]) Borsäure nachgewiesen.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich jedoch ausdrücklich hervorheben, daß eine Täuschung durch borsäurehaltige Reagenzien ausgeschlossen ist, wenn man, wie von mir oben angegeben, mit Vergleichslösungen arbeitet, welche dieselben Reagenzien, die für die Herstellung des Auszuges verwendet wurden, in den gleichen Mengenverhältnissen enthalten, wie dieser.

---

[1]) Zeitschrift f Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1902, 5, 1044.

VII.

Apparate.

81. Über einen neuen Dampf- und Druckperkolator.[1])

Von W. Lenz.

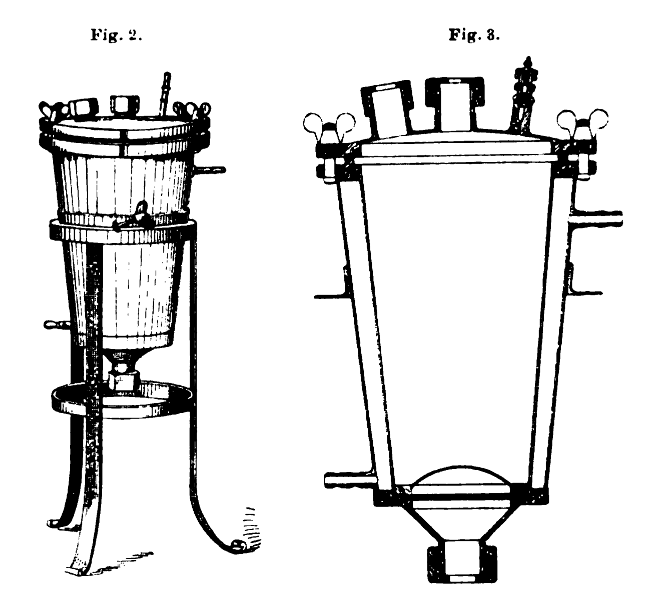
Bei meinen Versuchen zur Darstellung des Podophyllotoxins mußte das Rhizompulver von **Podophyllum peltatum** sowie andere Rohstoffe mit verschiedenen, zum Teil leicht flüchtigen Lösungsmitteln ausgezogen werden. Dabei war besonders die Herstellung der Auszüge mit siedendem Chloroform überaus lästig. Die Verbreitung der Chloroformdämpfe im Arbeitsraum wirkte an sich unangenehm, und noch mehr belästigte das durch Verbrennung der Chloroformdämpfe an den im Arbeitsraum stets brennenden Gasflammen entstehende Phosgen. Es erschien daher notwendig, die betreffenden Arbeiten in einem geschlossenen Extraktionsgefäß vorzunehmen, das auf Grund der vorliegenden Erfahrungen zwar für die damaligen besonderen Zwecke gebaut wurde, sich aber inzwischen so bewährt hat, daß es mit Rücksicht auf die erzielten Ergebnisse allgemein für phytochemische Arbeiten empfohlen werden kann.

Der neue Dampf- und Druckperkolator ist Fig. 2 in der Ansicht, Fig. 3 im Längsschnitt, letzterer $^1/_6$ natürlicher Größe, abgebildet. Er ist aus Kupfer gebaut, innen gut verzinnt und ohne Ecken und Furchen, die sich der Reinigung entziehen könnten. Der mittlere, nach unten schwach konische Teil des im Querschnitte kreisrunden Perkolators ist mit einem Mantel umgeben, der durch strömendes Wasser oder durch beliebige Heizdämpfe dauernd auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden kann. In den unteren Schlußring des Perkolators ist innen eine frei herausnehmbare Siebplatte von verzinntem Messing eingepaßt, so daß ihre Oberfläche mit derjenigen des Schlußringes eine kreisrunde Ebene bildet. Diese bedeckt man beim Gebrauch mit einer passenden Filterscheibe. Letztere wird dann noch durch einen genau passenden schweren Ring von verzinntem Messing auf die Unterlage festgedrückt. Der Ring ist mit einem Bügel zum Herausnehmen versehen. Der Raum unter der Siebplatte geht kurz trichterförmig zu und sein abwärts gerichteter Stutzen wird mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, der seinerseits einen Glashahn trägt, dessen oberer Ansatz nicht über den Stopfen in den Innenraum des Apparates hineinragen darf. Der Korkstopfen wird durch eine Messingmutter so in den unteren Hals des Per-

[1]) Vgl. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905, Heft 5.

kolators gepreßt, daß er auch bei Anwendung hohen Druckes nicht herausgeschleudert werden kann. Der obere Schlußring des Perkolators ist gegen den Schlußring des Deckels durch einen in eine Rille des letzteren eingelassenen Ring aus Gummi oder aus Asbest abgedichtet. Die beiden oberen Schlußringe werden durch sechs abnehmbare Flügelschrauben gegeneinander gepreßt. Der Deckel des Perkolators trägt zwei Röhrenansätze, von denen der eine zur Befestigung eines Druckmessers, der andere zur Aufnahme des abwärts nach einem Kühler führenden gläsernen Destillierwinkels oder eines Thermometers bestimmt ist. Die Korkverschlüsse beider Röhrenansätze werden ebenfalls durch übergreifende Schraubenmuttern druckdicht festgehalten. Schließlich trägt der Deckel noch ein gewöhnliches Fahrradventil. Letzteres ermöglicht, bis zu zwei

Fig. 2. Fig. 3.



Atmosphären Überdruck und mehr in den geschlossenen Raum des Apparates zu pressen. Die Kupferstärken würden die Anwendung von drei Atmosphären Überdruck gestatten.

Der vorliegende Apparat ist also im wesentlichen ein ganz gewöhnlicher Perkolator, der auch genau so gehandhabt werden kann wie dieser. Er gestattet aber leicht eine Erwärmung während der Arbeit. Diese Erwärmung habe ich stets durch Einleiten von Wasserdampf in eine der beiden Öffnungen des Dampfmantels vorgenommen. Handelte es sich um schwache Erwärmungen, so wurde wenig Dampf in den oberen Ansatz des Mantels eingeleitet und das verdichtete Wasser aus dem unteren Ansatz entfernt. Sollte längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt werden, so wurde der Dampf in den unteren Ansatz eingeleitet und der aus dem oberen Ansatz ausströmende Überschuß abgeführt. Der Mantel wirkte in diesem Falle als Rückflußkühler und bei richtiger Re-

gulierung der Heizflamme brauchte das Wasser im Dampfentwickler (Dampfkanne) nur selten erneuert zu werden. Die Temperatur im Innern des Apparates konnte mit einem Thermometer beobachtet werden, das durch den später zur Aufnahme des Destillierwinkels bestimmten Röhrenansatz eingeführt wurde. Daß man statt Wasserdampf auch andere Dämpfe zur Erzielung gleichbleibender Temperaturen verwenden kann, ist klar.

Ist die Arbeit des Ausziehens bzw. Erwärmens beendigt, so gewinnt man den in dem Pflanzenpulver durch Kapillarität zurückgehaltenen Auszug, indem man bei oben geschlossenem Apparat und geöffnetem Abflußhahn durch das Fahrradventil mit Hilfe der bekannten Fußluftdruckpumpe Luft in den Apparat drückt. Es ist geradezu erstaunlich, wie vollständig bei Anwendung feiner Pulver die Flüssigkeit aus demselben durch Luftdruck entfernt wird. Bedingung hierfür ist, daß das verwendete Pulver mindestens zum größeren Teile aus feinem Pulver besteht. Sicher wirkt bei Pulvern das Herausdrängen der Flüssigkeit durch Luftdruck besser und vollständiger als Auspressen. An ein Absaugen, wie es bisher in ähnlichen Fällen üblich war, ist bei flüchtigen und heißen Flüssigkeiten wegen der Siedepunktserniedrigung bei Anwendung der Luftverdünnung nicht zu denken. Hier ist gerade die den Siedepunkt erhöhende Verwendung eines starken Luftdrucks angezeigt. Der neue Druckperkolator vereinigt und ersetzt bei der Anfertigung von Pflanzenauszügen zwei sonst getrennt gehandhabte Geräte, nämlich den Perkolator und die Presse.

Ist das Lösungsmittel möglichst vollständig durch die Luft herausgedrängt, so schließt man den Abflußhahn, setzt den Destillierwinkel auf, verbindet ihn mit einem Kühler und gewinnt nun (bei flüchtigen Lösungsmitteln) die letzten Reste des in dem Pflanzenpulver noch zurückgebliebenen Lösungsmittels, indem man es durch Heizen des Dampfmantels abdestilliert. Hört das Abtropfen aus dem Kühler auf, so öffnet man den Abflußhahn des Perkolators und drückt — hier am besten mit Hilfe eines Wasserstrahlgebläses — einen langsamen Luftstrom von unten durch das erschöpfte und erhitzte Pflanzenpulver. Dadurch werden die letzten Spuren des Lösungsmittels entfernt, und im Perkolator bleibt das Pflanzenpulver vollständig trocken zurück. Will man diese Arbeit ausführen, so bedeckt man zweckmäßig vor Beginn des Ausziehens das in den Perkolator eingeschichtete feuchte Pflanzenpulver mit einem gut durchlässigen Kolatorium. Dieses hält dann die bei dem letzten Abblasen der Dämpfe leicht aufwirbelnden Staubteilchen zurück.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Apparates wurden bei einer Anzahl von Versuchen die Mengen der verwendeten Lösungsmittel und die eingetretenen Verluste bestimmt. Dem Auslaugen wurde in allen Fällen Pulver des Rhizoms von Podophyllum peltatum unterworfen. Dieses Pulver hatte ein Sieb von 26 Maschen auf den laufenden Zentimeter passiert, bestand jedoch zum größeren Teil aus Partikelchen, die durch ein Sieb mit 43 Maschen abgesiebt werden konnten. Die Auszüge wurden nicht durch stetiges Perkolieren, sondern durch wiederholtes Anfeuchten, 24—48stündiges Stehenlassen unter entsprechendem Erwärmen und Ab-

pressen mit Luftdruck gewonnen. Die Anwendung dieser unterbrochenen Perkolation wird ermöglicht durch das Abpressen des Auszuges im Apparate selbst mit Hilfe von Luftdruck und gestattet ein vollständiges Ausziehen mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen und bei sehr geringen Verlusten an Lösungsmitteln. Das Auslaugen wurde stets so oft wiederholt, bis die Menge des im letzten Auszuge Gelösten für die Ausbeute nicht mehr in Betracht kam.

Versuch 1. 1575 g Podophyllumpulver wurden in drei Absätzen mit 1100 g, 750 g, 700 g, im ganzen also mit 2250 g leicht siedendem Petroläther erschöpft. In den Auszügen wurden wiedergewonnen 750 g, 700 g, 630 g, bei der Destillation aus dem Pulver 200 g, im ganzen also 2280 g Petroläther. Der Verlust an Petroläther betrug also 270 g = 10.6 Proz. der angewendeten Menge.

Versuch 2. Das aus Versuch 1 rückständige, staubtrockene Pulver wurde in drei Absätzen mit 2700 g, 1140 g, 185 g, im ganzen also mit 4025 g siedend heißem Chloroform erschöpft. In den Auszügen wurden wiedergewonnen 1210 g, 1525 g, bei der Destillation aus dem Pulver 825 g, im ganzen also 3560 g Chloroform. Der Verlust an Chloroform betrug also 465 g = 11.6 Proz. der angewendeten Menge.

Versuch 3. Der von Chloroform vollständig befreite Rückstand aus Versuch 2 wurde mit 1080 und 900 g, im ganzen also mit 1980 g Äther erschöpft. In den Auszügen wurden wiedergewonnen 550 g, 840 g, bei der Destillation aus dem Pulver 380 g, im ganzen also 1770 g Äther. Der Verlust an Äther betrug also 210 g = 10.6 Proz. der angewendeten Menge.

Versuch 4. Der völlig trockene Rückstand aus Versuch 3 wurde nun dreimal mit kaltem Alkohol, dann bis zur Erschöpfung zwölfmal mit siedendheißem Alkohol ausgezogen. Verwendet wurden hierzu 1350 g, 1000 g, 840 g, 900 g, 885 g, 800 g, 850 g, 850 g, 810 g, 890 g, 850 g, 800 g, 700 g, 850 g, 900 g, im ganzen 13.275 g Alkohol. Das Gewicht der erhaltenen Auszüge betrug 863 g, 902 g, 910 g, 905 g, 730 g, 945 g, 610 g, 950 g, 770 g, 900 g, 790 g, 730 g, 710 g, 685 g, 1020 g, im ganzen 12.420 g Auszug, in diesem 110 g Extrakt, bleiben 12.30 g Alkohol; durch Abdestillieren aus dem rückständigen Pulver wiedergewonnen 500 g, im ganzen also wiedergewonnen 12.810 g Alkohol. Der Verlust an Alkohol 465 g = 3.5 Proz.

Versuch 5 diente nur zur Feststellung des nach dem Abpressen mit Preßluft vom Pulver zurückgehaltenen Petroläthers. Hier, wie auch sonst überall, wurde die Luft nicht länger durch das Pulver gepreßt, als zum Verdrängen der Flüssigkeit notwendig war. 1455 g Pulver ließen nach der Entfettung und dem Abpressen mit Preßluft durch Destillation noch 228 g Petroläther gewinnen.

Versuch 6. Der trockene Rückstand von Versuch 5 wurde mit heißem Chloroform erschöpft. Nach der Behandlung mit Preßluft wurden durch Destillation aus dem Pulver 706 g Chloroform gewonnen.

Versuch 7 wie Versuch 5. Aus 1365 g Pulver wurden noch 245 g Petroläther durch Destillation gewonnen.

Versuch 8 wie Versuch 6. Aus den mit heißem Chloroform erschöpften Rückständen des Versuchs 7 wurden bei der Destillation 890 g Chloroform erhalten.

Man sieht, es lohnt sich, die abgepreßten Rückstände abzudestillieren. Beim Abpressen mit den gewöhnlichen mechanischen Pressen — selbst mit den vorzüglichsten Differential-Hebelpressen — würde sowohl Petroläther wie Chloroform vollständig verdunstet sein und aus dem rückständigen Preßkuchen hätte man sicher nichts abdestillieren können. Zudem lassen sich Pulver, die zum größten Teil aus feinem Pulver im Sinne des Arzneibuches bestehen, praktisch recht schlecht mit den üblichen Druckpressen behandeln. Andrerseits lassen sich grobe Pulver oder gar Spezies mit Druckluft überhaupt nicht abpressen. Aus diesen kann lediglich mit den gewöhnlichen Druckpressen der ihnen anhaftende Auszug gewonnen werden. Beim Pressen werden dann die vorhandenen Hohlräume zusammengedrückt und daraus die nicht bereits freiwillig abgelaufene Flüssigkeit ausgequetscht. Es bleiben zwischen den zusammengepreßten Teilchen aber noch eine beträchtliche Masse Kapillarräume, aus denen kein noch so großer Druck die Flüssigkeit entfernt. Davon kann man sich leicht durch Abdestillieren der Preßrückstände von Tinkturen überzeugen. Deshalb ist bei Anwendung der bisher üblichen Druckpressen der Verlust an Flüssigkeit meist erheblich.

Aus der Praxis der Alkaloidbestimmungen ist es hinlänglich bekannt, daß eine rasche und vollständige Auslösung der wirksamen Bestandteile nur bei Verwendung feiner — mindestens mittelfeiner — Pulver stattfindet. Diese hat man bei phytochemischen Arbeiten bislang weniger verwendet, weil sie sich rein mechanisch zu schlecht auspressen lassen und es daher vorteilhafter schien, bei Darstellungen auf eine geringfügige Mehrausbeute zu verzichten und dafür an den teuren Lösungsmitteln zu sparen. Die Anwendung der Preßluft zum Verdrängen der Auszüge und die Gewinnung des dann noch zurückgehaltenen Lösungsmittels durch Destillation — wobei die Dämpfe schließlich durch einen Luftstrom nach dem Kühler getrieben werden — unmittelbar aus dem verwendeten Perkolator scheint mir jedoch beim Vorhandensein entsprechender Einrichtungen noch einfacher, vorteilhafter und reinlicher zu sein, als das bisherige Verfahren. Daß man meinen Dampf- und Druckperkolator auch ganz so benutzen kann wie einen gewöhnlichen Perkolator, liegt auf der Hand. Will man das tun, so bringt man über dem Perkolator eine mit dem Lösungsmittel gefüllte Niveauflasche an, deren abwärts gerichtetes, etwa 1 cm starkes Abflußrohr mit seinem unteren Ende durch den mittelsten Rohransatz des Perkolatordeckels bis über das den Inhalt des Perkolators bedeckende Tuch gesteckt wird. Die Nachfüllung der Flüssigkeit geschieht dann selbsttätig durch die Sturzflasche. Nach Erschöpfung des Pflanzenpulvers schließt man die bis dahin locker verstopfte Öffnung des Deckels, verdrängt die Flüssigkeit durch Preßluft und destilliert den letzten Rest des Lösungsmittels ab.

Ich möchte mir nun noch einige Worte zur theoretischen Begründung einiger Einzelheiten in der Praxis des Perkolierens erlauben. Es ist bekannt, daß am besten das Pflanzenpulver mit so viel des Lösungs-

mittels behandelt wird, daß sich das Gemenge in der Hand ballt, d. h. daß man aus demselben eine weiche, plastische Masse bilden kann. Nimmt man mehr Lösungsmittel, rührt man also z. B. zu einem dicken Brei an, so dauert die Extraktion länger. Woher rührt das? Eine Erklärung dieser empirisch festgestellten und anerkannten Tatsache ist meines Wissens bisher nicht veröffentlicht. Die Tatsache selbst findet in den zahlreichen Arbeiten ihren Ausdruck, durch die für jedes der verschiedenen Pflanzenpulver die günstigste Menge des zum Anfeuchten erforderlichen Lösungsmittels festgestellt worden ist. Besonders die Amerikaner haben diese Einzelheit sehr sorgfältig bearbeitet. Es ist klar, daß nach dem Verarbeiten eines Pulvers mit einer Flüssigkeit zu einer formbaren Masse die Teilchen des Pulvers gebunden sind. Eine gewisse Kraft hält sie zusammen, so daß sie, einmal zusammengedrückt, nicht mehr einzeln der Schwerkraft gehorchen und auseinanderfallen. Diese zusammenhaltende Kraft wirkt als Spannung, ähnlich wie ein luftverdünnter Raum. Sie ist ja in der Tat identisch mit der Kapillarattraktion und, wie diese, wirkt sie in ihrem Bereiche dem Luftdrucke entgegen. Je feiner das Pulver, oder mindestens ein beträchtlicher Teil desselben, um so beträchtlicher die Kapillarattraktion. Für runde Glasröhren vom Durchmesser r ist die bei Wasser, Alkohol usw. gegen Luft dem Luftdrucke entgegengesetzte Zugkraft $\frac{2\,r.\pi.\,T}{r^2\pi} = \frac{2\,T}{r}$, wobei T die Konstante der Oberflächenspannung zwischen Luft und Flüssigkeit ist. Je kleiner r, um so größer wird der Wert des Bruchs $\frac{2\,T}{r}$. In unserem Falle handelt es sich nicht um kreisrunde Röhren, sondern um unregelmäßige Abstände, deren mittlerer Wert etwa r entsprechen würde. Je feiner nun das Pulver, um so kleiner werden im allgemeinen die Abstände, um so größer wird die innere Zugkraft der Masse, die Plastizität derselben sein. Natürlich hat das durch die Zerfaserung der organischen Gewebe seine Grenzen. Aber es ist doch wahrscheinlich, daß gerade dieser innere Zug vorteilhaft auf den Lösungsprozeß wirkt. Beim Lösen der Inhaltsstoffe findet eine Verminderung der festen Bestandteile und eine entsprechende Vermehrung der Flüssigkeit statt. Diese Arbeit wird augenscheinlich durch die Oberflächenspannung begünstigt. Es ist anzunehmen, daß diese Begünstigung unter ähnlichen Verhältnissen zustande kommt, wie die bessere Durchdringung der Hohlräume eines Pflanzenpulvers im luftleeren Raume. Rührt man von vornherein das Pulver zu Brei an, so verzichtet man auf die Ausnutzung der Oberflächenspannung zugunsten der Lösungsprozesse.

Die Verdrängung der Flüssigkeit aus den Kapillarräumen durch Druckluft wird ceteris paribus um so vollständiger erfolgen, je gleichmäßiger und lückenloser die feuchte Pulvermasse in den Perkolator geschichtet ist. Bei dem allmählichen Nachfüllen der Flüssigkeit gleichen sich überdies geringe Abweichungen von den günstigsten Bedingungen aus.

Mehr noch als diese physikalische Betrachtung dürfte für Anwendung der Pulver und damit des Pressens durch Druckluft sprechen, daß in den feinen Pulvern, wie jeder Mikroskopiker weiß, die Zellen dünn-

wandiger Gewebe fast sämtlich geöffnet bzw. als Trümmer vorhanden sind, und Zellkomplexe, deren Inhaltsstoffe durch Diffusion gelöst werden müssen, kleiner und weniger häufig sind als bei groben Pulvern.

Die Versuche 1—8 sind bereits vor 2 Jahren in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Der jetzt hier vorgeführte Dampf- und Druckperkolator ist von Herrn Professor Thoms für das Pharmazeutische Institut der Universität Berlin beschafft worden und dient dort zu den einschlägigen Arbeiten. Lieferant der beiden bisher in Gebrauch gezogenen Dampf- und Druckperkolatoren war Kupferschmied Hösselbarth in Leipzig.

---

82. Zwei kleine Arbeitsgeräte.[1]

Von W. Lenz.

I. Ein Schmelzröhrchenhalter.

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich, vierte Ausgabe, vom Jahre 1900 läßt die Bestimmung des Schmelzpunktes in Glasröhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite ausführen. „Das (beschickte) Röhrchen ist mit einem geeigneten Thermometer zu verbinden und in ein etwa 30 mm weites Reagenzglas zu bringen, in welchem sich die zum Erwärmen dienende Schwefelsäure befindet." Die Art der Verbindung ist nicht vorgeschrieben. Darin folgt das Arzneibuch den berühmtesten Verfassern, z. B. Beilstein, der in seinem Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 37/38, hierüber auch nichts sagt. Die Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmazie, 1. Aufl., Bd. 9, S. 123, läßt das Schmelzröhrchen mit einem Gummibande an das Thermometer befestigen. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 3. Aufl. (1901), S. 181, schreibt, die allgemein übliche Befestigung der Schmelzröhrchen am Thermometer mit Gummiring habe den Nachteil, daß die als Heizflüssigkeit verwendete Schwefelsäure sich leicht schwärzt. Dies wird vermieden, wenn man statt Gummi Platindraht verwendet. Um in diesem Falle einem Abrutschen des Platindrahtes vom Thermometer vorzubeugen, läßt Michael (Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 47, 199; Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 28, 1629; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 41, 429) an das Thermometer bzw. den Glasschieber seines Apparates ein Glaspünktchen anschmelzen, das zum Festhalten des Drahtes dient. Am einfachsten ist es, nach Ritsert (Pharm. Ztg., 1889, S. 551; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 29, 432) einen Tropfen Schwefelsäure an das Schmelzröhrchen zu bringen, der dann das Haften des Röhrchens am Thermometer bewirkt. Hans Meyer (Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 1903, S. 49) klebt das Schmelzröhrchen mit Gummilösung oder ein wenig Speichel an das Thermometer. Eine Klammer zum Festhalten der Röhrchen bei Schmelzpunktbestimmungen hat Alfred Kölliker angegeben (Inaugural-Dissertation,

---

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. 1905, Heft 8.

durch Zeitschr. f. analyt. Chemie, 23, 295). Die Klammer ist von Platin, etwa 2.6 cm hoch und 1.5 cm im Durchmesser. Sie sitzt federnd am Thermometer, das Schmelzröhrchen hängt in ihrer Öse mit einem trichterförmigen Ansatz, den man leicht erhalten kann, wenn man die Röhrchen selbst auszieht; für die käuflichen glatten Schmelzröhrchen eignet sich diese Klammer nicht. Fr. Wolff (Journ. f. prakt. Chemie, N. F., 57, 547; Zeitschr. f. analyt. Chemie 38, 363) benützt zum Halten von Schmelzröhrchen eine kleine Vorrichtung aus vernickeltem Messing. Sie besteht aus einem mit Gewinde versehenen vertikalen Stabe mit horizontalem Träger, dessen Enden auf den Rand des Gefäßes zu liegen kommen, in dem man die Bestimmung ausführen will. Zwei kleine, an dem Gewinde einzeln verstellbare Träger mit kleinen Bohrungen dienen zum Einsetzen der

Fig. 4.

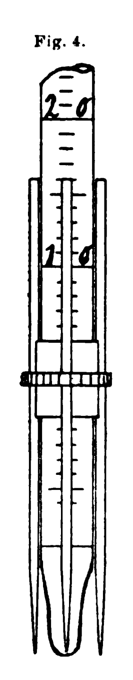
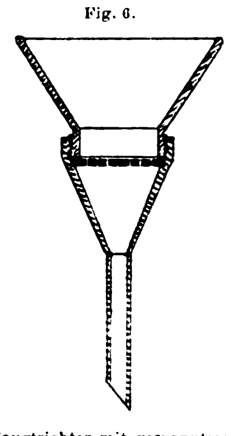


Fig. 6.



Saugtrichter mit gespanntem Filter. 1/2 natürl. Größe.

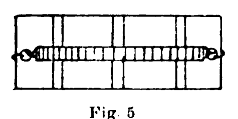


Fig. 5

Schmelzröhrchenhalter. Natürl. Größe.

Schmelzpunktröhrchen. Daß diese Vorrichtung sich weder im Schwefelsäurebade, noch im Rothschen Apparate verwenden läßt, ist klar. Weitere Angaben über Schmelzröhrchenbefestigungen am Thermometer habe ich in der mir zugänglichen Literatur nicht aufgefunden.

Meist wird der Schmelzpunkt durch Erhitzen des beschickten Schmelzröhrchens im Schwefelsäurebade bestimmt; genauer, aber zeitraubender ist die Ermittlung im Luftbade des mit Schwefelsäure befüllten Rothschen Apparates (Ber. d. D. chem. Ges., 19, 1970). In diesem bewirkt der Gummiring, wenn er mit den stark erhitzten Wandungen in Berührung kommt, unangenehme Beschmutzungen, die mich veranlaßten, den Gummiring durch eine federnde Metallspirale zu ersetzen. Die Spirale allein gibt jedoch den Röhrchen nicht die erforderliche senkrechte Führung; sie wurde daher über ein dünnes Blech von etwa 30 mm Läng

und 10 mm Höhe gespannt. In dieses Blech wurden, wie aus Fig. 5 ersichtlich, 3 flache Rillen senkrecht zur Länge gedrückt und das Ganze dann zu einem offenen Ringe gebogen, der federnd über das zu benutzende Thermometer geschoben wird. Die ganze Anordnung ist aus Fig. 4 ohneweiters ersichtlich. Der Ring kann zusammengedrückt und erweitert, also für Thermometer verschiedener Dicke benutzt werden. Es ist dabei leicht, drei Proben auf einmal zu erhitzen, was in vielen Fällen seine besonderen Vorteile hat. Die ersten Vorrichtungen dieser Art sind vom Mechaniker des Laboratoriums für angewandte Chemie in Leipzig, Hildebrandt, aus Neusilber hergestellt und haben sich nunmehr vier Jahre lang im Gebrauche unverändert erhalten. Sie wurden nur im Roth-schen Apparate benutzt. Neuerdings haben auf Anregung des Herrn Professors Thoms die Firmen Warmbrunn, Quilitz & Co. hier und W. C. Heraeus in Hanau die kleine Vorrichtung in federndem Platin-Iridium zur Benutzung im Schwefelsäurebade angefertigt. Sie hat sich im hiesigen Laboratorium seit einem Jahre tadellos bewährt.

II. Saugtrichter mit gespanntem Filter.

Bei meinen Arbeiten über das Podophyllin waren häufig sirupdicke, harzige Benzollösungen von abgeschiedenen Kryställchen zu trennen, die dann zum Auswaschen am besten auf dem Filter mit Flüssigkeit angerührt und rasch abgesogen werden mußten. Nun gelingt es zwar, auch auf die bekannten beweglichen Siebplättchen von Porzellan ein Filter für Benzollösungen dicht und glatt anzulegen, wenn man nämlich das Papierfilter naß aufbringt, ansaugt und dann trocknet, aber ein so aufgelegtes Filter verträgt keine mechanische Behandlung. Soll eine solche stattfinden, so muß das Filter fest aufgespannt sein. Ich ließ daher durch die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. den Fig. 6 im Durchschnitte gezeichneten Trichter aus Messing anfertigen. Der untere spitze, in die Trichterröhre übergehende Teil trägt an seinem oberen Absatze innen eine rechtwinklig ausgedrehte ringförmige Vertiefung, in die eine ebene runde Siebplatte gut paßt. Auf die Siebplatte wird das in Größe der ganzen Rundung geschnittene Filter gelegt. Auf dieses kommt ein dünner Messingring, der die kreisförmige Fuge zwischen Siebplatte und der umgebenden ringförmigen Fläche deckt. Alsdann wird der obere Teil, der eigentliche Trichter, mit seinem auf den unteren Teil passenden Gewinde aufgeschraubt und so das Filter festgespannt und abgedichtet. Das kleine Gerät hat sich in mehr als einjährigem Gebrauche gut bewährt.

---

83. Ein Reagenzglashalter für Demonstrationszwecke.[1]

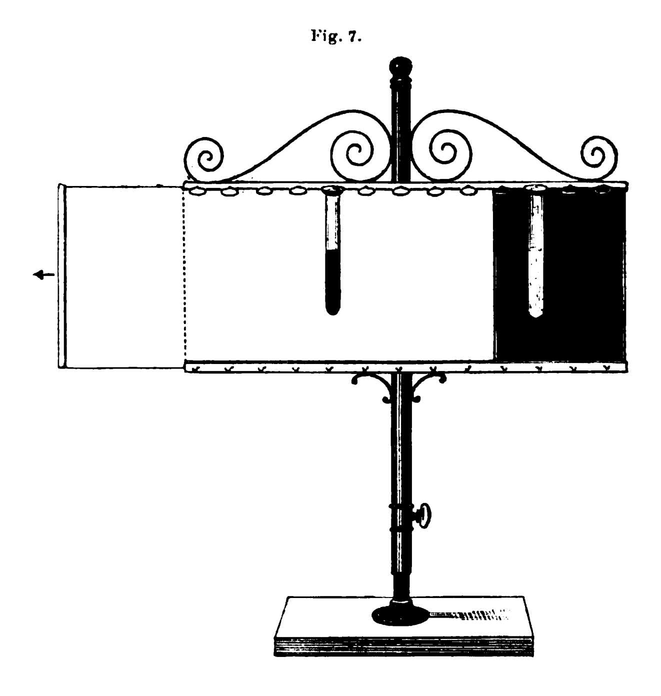
Von H. Thoms.

Zur Demonstration von Reaktionen vor einem größeren Hörerkreise empfiehlt sich der Gebrauch der nachfolgend beschriebenen Schautafel. Auf einem schweren Eisenfuße erhebt sich ein eiserner Dorn, über dem eine säulenförmige Röhre drehbar gleitet. Sie kann auch in der Höhe

[1]) Vgl. Pharm. Ztg. 1905, Nr. 98.

mit Hilfe einer Stellschraube verstellbar befestigt werden. Diese Säule trägt einen mit Nuten versehenen eisernen Rahmen, in den sowohl auf der Vorder- wie auf der Rückseite eine mit Metallrahmen eingefaßte Papptafel eingeschoben werden kann. Die eine dieser Papptafeln ist weiß, die andere matt schwarz. Beim Wegziehen der weißen Tafel wird die schwarze sichtbar, und umgekehrt, so daß entweder durch Drehen der Säule um ihre Achse oder durch Entfernung der einen Tafel stets der geeignete Hintergrund, auf dem der betreffende Vorgang sich am besten abhebt, leicht gewonnen werden kann. Der obere Rand des eisernen Rahmens trägt eine Anzahl Ohrschrauben, die zur Aufnahme der Reagier-

Fig. 7.



Schautafel zum Zeigen chemischer Vorgänge in Lösungen. 1/8 natürl. Größe.

gläser dienen. Die Ohren der einen Seite haben etwa 28 mm, die der anderen etwa 35 mm lichten Durchmesser. Damit aber in gewissen Grenzen Reagiergläser verschiedener Weite benutzt werden können, sind die Rundungen der Ohren noch mit je einer federnden Drahtspirale umgeben, deren Wandungen etwa 6 mm Gesamtdurchmesser haben. Der untere Rand des eisernen Rahmens trägt je senkrecht unter der Mitte der kreisrunden Öffnungen für die Reagiergläser ein Häkchen zur Befestigung einer Tafel, auf der der darüber sich abspielende chemische Vorgang bezeichnet werden kann. Die Schautafel ist nach meinen Angaben von dem Maschinisten des Pharmazeutischen Instituts angefertigt worden.

Sachregister.

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien, III., Münzgasse 6.





ARBEITEN

AUS DEM

PHARMAZEUTISCHEN INSTITUT

DER UNIVERSITÄT BERLIN.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. H. THOMS,
PROFESSOR UND DIREKTOR DES PHARMAZEUTISCHEN INSTITUTES
DER UNIVERSITÄT BERLIN.

VIERTER BAND
UMFASSEND DIE ARBEITEN DES JAHRES 1906.

MIT 10 ABBILDUNGEN UND 6 TAFELN.

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN
N., FRIEDRICHSTRASSE 105b

WIEN
I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1907.

VORWORT.

In dem Vorwort zum III. Bande der Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin war gesagt worden, daß dem Werke fortan ein Abschnitt eingefügt werden solle, welcher über die während des Berichtsjahres dem Handel übergebenen neuen Arzneimittel in chemischer und pharmakologischer Hinsicht eine ausreichende Auskunft gibt. Die Annahme, daß dadurch in weiteren pharmazeutischen, medizinischen und chemischen Kreisen noch ein größeres Interesse für die Herausgabe der „Arbeiten“ erweckt werden könne, hat sich als richtig erwiesen. Indem neben der Veröffentlichung eigener Untersuchungsergebnisse neu auftauchender Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel auch möglichst vollständige Literaturangaben über die von anderer Seite bewirkte Prüfung der wichtigsten neuen Arzneimittel dem Buche beigegeben werden, bietet dieses einen Mentor über die Erscheinungen auf dem Arzneimittelmarkte während des verflossenen Berichtsjahres.

Über die Zahl und die Ergebnisse der meist auf Veranlassung des Deutschen Apothekervereins in dem Pharmazeutischen Institut vorgenommenen Prüfungen gibt die Zusammenstellung auf S. 79 dieses Bandes nähere Aufschlüsse. Daraus erhellt, daß die Untersuchungen von Spezialitäten und Geheimmitteln oft ein ganz anderes Resultat zeitigten, als die Angaben und Versicherungen der Fabrikanten auf Grund ihrer Ankündigungen und Reklamen erwarten ließen. Vielfach hat sich auch eine Nachprüfung

der bereits von anderer Seite bewirkten Ermittlungen über die Zusammensetzung von Spezialitäten und Geheimmitteln als sehr zweckmäßig und nötig erwiesen, da sich hierbei herausstellte, daß die Geheimmittelfabrikanten die Zusammensetzung ihrer Erzeugnisse in gewissen Zwischenräumen ändern. Daß die Aufdeckung ihrer Geheimnisse den Fabrikanten sehr unbequem ist, liegt auf der Hand. Und so hat es denn auch in dem laufenden Berichtsjahre nicht an offenen und versteckten Angriffen gegen das Pharmazeutische Institut gefehlt. Durch die Übernahme derartiger Untersuchungen verfolgt das Institut wahrlich keine Sonderinteressen, sondern will nur der Allgemeinheit nützen und hat dieses Ziel in vielen Fällen auch erreicht.

Dankbar sei an dieser Stelle der vielen anerkennenden Zuschriften gedacht, deren sich das Pharmazeutische Institut für die Inangriffnahme des vorstehend skizzierten Arbeitsgebietes seitens verschiedener Behörden, Privater und Korporationen, welche sich mit der Bekämpfung des Geheimmittelschwindels abgeben, zu erfreuen hatte. Das Pharmazeutische Institut wird in der Neuzeit vielfach als eine Auskunftsstelle betrachtet, an welche sich die Behörden wenden, um über die Zusammensetzung von Spezialitäten und Geheimmitteln zutreffende Angaben zu erhalten.

Auf Ansuchen hat das Institut mit der American Medical Association ein Abkommen dahingehend getroffen, daß ein gegenseitiger Austausch der bei der Untersuchung von Arzneimitteln, Spezialitäten und Geheimmitteln hier wie dort gewonnenen Erfahrungen stattfindet.

Die von dem Pharmazeutischen Institut seit mehreren Jahren in Angriff genommenen kolonialchemischen Arbeiten konnten in dem Berichtsjahre mit größerer Intensität betrieben werden, da die Kolonialabteilung des Auswärtigen Amtes dem Institute eine Beihilfe für die Anstellung eines besonderen Assistenten gewährte, welcher die auf Veranlassung der Gouvernements der deutschen Kolonien eingesandten Proben von Kautschuk und Guttapercha auf ihren chemischen und wirtschaftlichen Wert zu prüfen hat.

Gemeinsam mit dem Direktor der Botanischen Zentralstelle für die Kolonien am Königlichen botanischen Garten zu Berlin-Dahlem, Herrn Geheimen Ober-Regierungsrat Prof. Dr. A. Engler, hat der Unterzeichnete ein Rundschreiben an die sämtlichen Gouvernements der deutschen Kolonien versandt und darin nähere Anweisungen erteilt über die Vornahme von Anzapfversuchen der Milchsaft liefernden Bäume und über die Behandlung und Verarbeitung der gewonnenen Milchsäfte. Über die Ergebnisse dieser auf breiter Grundlage sich erhebenden Versuche wird später in geeigneter Weise berichtet werden.

Die bereits im Sommer 1904 auf dem zum Institut gehörenden Gartengrundstücke vorgenommenen und im Sommer 1905 und 1906 fortgesetzten Kulturversuche von Mohn zwecks Opiumgewinnung haben einen gewissen Abschluß gefunden. Der Bericht über diese Arbeiten findet sich auf S. 204 und folgenden abgedruckt. In dem laufenden Sommersemester 1907 ist auf dem Gartengrundstücke abermals eine größere Mohnkultur angelegt worden, welche den Zweck hat, den Einfluß bestimmter stickstoffhaltiger Düngemittel auf die Ausbeute an Opium und den Gehalt desselben an Alkaloiden festzustellen.

Über die sonstige wissenschaftliche Tätigkeit des Instituts geben die in dem vorliegenden Bande abgedruckten Arbeiten eine Auskunft.

Während des Jahres 1906/07 wurden im pharmazeutischen Institut folgende Vorlesungen und Übungen abgehalten:

Thoms H., Prof. Dr., Pharmazeutische Chemie, und zwar im S.-S. der organische, im W.-S. der anorganische Teil.
— Nahrungsmittelchemie und Harnanalyse im S.-S.
— Toxikologische Chemie im W.-S.
— im S.-S. und W.-S.: Praktische Übungen in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Traube.

Traube W., Prof. Dr.: Über chemische Analyse im S.-S. und W.-S.

Gilg E., Prof. Dr.: Pharmakognosie im S.-S. und W.-S.
Busse W., Dr., Kaiserlicher Regierungsrat: Bakteriologie für Pharmazeuten, im S.-S. und W.-S.

An den praktischen Übungen beteiligten sich im S.-S. 205, im W.-S. 195 Studierende; die Vorlesungen über pharmazeutische Chemie wurden im S.-S. von 172, im W.-S. ebenfalls von 172, die Nahrungsmittelchemie und Harnanalyse von 80, die toxikologische Chemie von 91 Studierenden besucht.

Durch Erlaß des Herrn Kultusministers vom 24. Juli 1906 ist der bisherige interimistische Leiter des Instituts zum Direktor desselben definitiv ernannt worden.

Bei der Ausbildung der Praktikanten wurde der Direktor des Instituts unterstützt von dem Oberassistenten Herrn Privatdozenten Prof. Dr. W. Traube, von den Assistenten Herren: Dr. G. Fendler, Dr. C. Mannich, Dr. J. Herzog, Dr. A. Schoenewald, den Hilfsassistenten Herren Lucius, Vogelsang, Kuhn, Steinbach, Prieß. Als Privatassistenten wirkten die Herren Dr. J. Kochs, Dr. F. Zernik, Dr. Nithack und Dr. Winter. An den wissenschaftlichen Arbeiten beteiligten sich außerdem die Volontärassistenten Herren Oberstabsapotheker a. D. Dr. Lenz, Dr. Richter, Dr. Cusi, Dr. Bandke.

Herr Dr. Lenz hielt im W.-S. 1906/07 einen praktischen Kursus über Harnanalyse, Blut- und Magensaftuntersuchungen ab. Hieran beteiligten sich 14 Praktikanten.

Die Unterbeamtenstellen waren besetzt durch den Hausinspektor Eichentopf, den Maschinisten Oberfeuermeister a. D. Rau, den Heizer Mattern, die Diener Montiage, Weinhold, Rahn I, die Hilfsdiener Rahn II, Wedler und Hoppe.

Die für sämtliche Assistenten, Praktikanten und Unterbeamte getroffene Versicherung gegen Berufsunfälle wurde in dem Berichtsjahre 1906 von vier Praktikanten, die sich leicht verletzt hatten, in Anspruch genommen. Die Allgemeine Versicherungsgesellschaft in Stuttgart zahlte Entschädigungen in der Höhe von 125 M.

aus. Die an die Versicherungsgesellschaft seitens der Versicherten des Instituts geleisteten Prämien betrugen:

im S.-S. 1906 . . . . 456 M.
im W.-S. 1906/07 . . . . 440 M.

Im Sommersemester unternahm das Institut zwei Ausflüge, einen nach Tegel zur Besichtigung der großartigen Anlagen der dortigen neuen Berliner Gasanstalt und den zweiten Ausflug nach Staßfurt zur Besichtigung der Kalisalzlager. An dem ersten Ausfluge beteiligten sich gegen 150, an dem zweiten gegen 70 Herren.

Im Anschluß an das Vorwort zum II. Bande der Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut wurde eine Studienordnung für die Praktikanten des Instituts veröffentlicht. Auf Grund zweijähriger Erfahrungen hat diese Studienordnung einige Änderungen erfahren und ist nunmehr lediglich für das viersemestrige Studium zugeschnitten worden. Ein Abdruck dieser neuen Studienordnung erfolgt im Anschluß an dieses Vorwort.

Möge auch dieser neue Band „Arbeiten" eine freundliche Aufnahme finden!

Steglitz-Dahlem, am 9. Juli 1907.

H. Thoms.

Studienordnung

des

Pharmazeutischen Instituts der Kgl. Universität Berlin für die Studierenden der Pharmazie.

Gemäß der Prüfungsordnung für Apotheker vom 18. Mai 1904 haben die Studierenden der Pharmazie durch Bescheinigungen (Praktikantenscheine) der zuständigen Universitätslehrer den Nachweis zu führen, daß die Studierenden mindestens je 2 Halbjahre an analytisch-chemischen und pharmazeutisch-chemischen Übungen **regelmäßig** teilgenommen haben. Für die Erteilung dieser Bescheinigungen ist es erforderlich, daß der nachstehende Studienplan von den Studierenden ordnungsgemäß durchgearbeitet wird. Die Aufgaben für die einzelnen Semester sind derart gestellt, daß sie in der dafür vorgesehenen Zeit bequem ausgeführt werden können. Bei regem Fleiß ist es den Praktikanten während der 4 vorgeschriebenen Semester möglich, nach Wunsch eine weitergehende Ausbildung in der Nahrungsmittelchemie oder in der Darstellung organischer Präparate in dem Pharmazeutischen Institut sich anzueignen. Im einzelnen gestaltet sich der Plan folgendermaßen:

A. Analytisch-chemische Übungen:

I. Semester.

Das erste Semester ist ausschließlich für die Ausbildung in der qualitativen chemischen Analyse bestimmt.

Nur in Ausnahmefällen kann von diesem Grundsatz abgewichen werden. Die Entscheidung wird alsdann auf Antrag des betreffenden Saal-Assistenten durch den Direktor des Instituts getroffen.

II. Semester.

Im allgemeinen arbeiten die Praktikanten auch im Anfang des zweiten Semesters noch qualitativ. Im weiteren Verlaufe des Halbjahres sind die gewichtsanalytischen Arbeiten zu erledigen.

Für den Übergang zur quantitativen chemischen Analyse müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Praktikanten sind verpflichtet, nach dem Durcharbeiten der jeweiligen Gruppenreaktionen mindestens 25 qualitative Analysen auszuführen. Schwierigere Analysen werden erst dann gegeben, wenn die einfacheren im wesentlichen richtig angesagt sind.

2. Die Praktikanten führen eine Probeanalyse aus und reichen über diese einen schriftlichen Bericht ein, der zu den Akten genommen wird.

Gewichtsanalytische Arbeiten:

$BaCl_2 + 2 H_2O$.
$SO_4Mg + 7 H_2O$.
$SO_4Cu + 5 H_2O$.
(Kupfer ist nach 2 Methoden zu bestimmen.)
$HgCl_2$.
$Cr_2O_7K_2$.
$FeCl_3$ nach 2 Methoden.
$SO_4Zn + 7 H_2O$.
Eine Arsenverbindung (z. B. As_2O_3).

Es sind mindestens zwei Trennungen auszuführen, z. B.
($SO_4K_2 + SO_4Zn + 7 H_2O$) oder die Analyse einer Legierung.

Wünschenswert ist ferner die Ausführung folgender Arbeiten:
Bestimmung von Salpetersäure nach Schulze-Tiemann.
Bestimmung von Kohlendioxyd in CO_3Ca.

Analysen von Mineralien wie
Spateisenstein, Magnesit, Zeolithen.

B. Pharmazeutisch-chemische Übungen:

III. Semester.

1. Präparative Arbeiten.

Es sind mindestens je 4 anorganische und organische Präparate der unten verzeichneten Aufstellung anzufertigen.

Ferner ist in Aussicht genommen, in jedem Semester im Fabrikraum des Instituts mehrere pharmazeutisch wichtige Präparate (z. B. Extrakte, ätherische Öle, Alkaloide, Glykoside, Pflaster, Seifen) unter Anleitung im großen darzustellen. Eine Teilnahme an diesen Übungen ist dringend anzuraten.

Anorganische Präparate.

Aluminiumhydroxyd.
Ammoniumbromid.
Ammoniummagnesiumphosphat.
Antimonoxyd.
Bettendorfs Reagens.
Bleisuperoxyd.
Borsäure.
Calciumphosphat.
Eisenammoniumalaun.
Eisenchloridflüssigkeit.
Kaliumbromid.
Kaliumchlorat.
Kaliumpermanganat.
Kupferoxydul.
Magnesiumkarbonat.
Magnesiumoxyd.
Phosphorsäure.
Quecksilberchlorür (auf nassem oder trockenem Wege).
Quecksilberpräzipitat, weißer.
Salzsäure, arsenfreie aus roher.
Schlippesches Salz und Goldschwefel.
Schwefelmilch.
Silbernitrat.
Wismutnitrat und -subnitrat.
Zinkchlorid.
Zinksulfat aus rohem Zink.

Organische Präparate.

Acetanilid.
Acetessigester.
Ameisensäure.
Anilin.
Antipyrin.
Benzoësäure.
Brechweinstein.
p-Bromacetanilid.
Bromäthyl.
Chinon und Hydrochinon.
Chloroform.
Essigäther.
Essigsäure.
Jodäthyl.
Malonsäure.
Nitrobenzol.
o- und p-Nitrophenol.
Phenacetin.
Phenetol.
Phenylsenföl.
Rhodanammonium.
Salizylaldehyd.
Salizylsäuremethylester.
Salol.
Terpinhydrat.
Thiocarbanilid.
Wismutsubgallat.
Zimtsäure.

2. *Maßanalytische Übungen.*

a) Alkali- und Acidimetrie:

Herstellung von n-Oxalsäure, n-Kalilauge und n-Salzsäure.
Bestimmung von CO_3Na_2 in Soda.
„ „ $NaOH$ und CO_3Na_2 nebeneinander.
„ „ NH_4Cl.
„ „ NO_3H nach Ulsch.

b) Oxydimetrie:

Einstellung von $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganat gegen Oxalsäure.
Bestimmung von Mohrschem Salz.
„ „ H_2O_2.
„ der organischen Substanz im Wasser.

c) Jodometrie:

Bestimmung von $Cr_2O_7K_2$.
„ des wirksamen Chlors im Chlorkalk.
„ von MnO_2 in Braunstein.
„ des Eisens im Ferr. pulver.
„ „ metallischen Eisens in Ferr. reduct.
„ von As_2O_3 im Liq. Kal. arsenicos.

d) Fällungsanalysen:

Herstellung von $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung.
„ „ $\frac{n}{10}$-Ammoniumrhodanidlösung.
Bestimmung von KBr (nach Mohr und Volhard).
„ der Blausäure im Bittermandelwasser.
Wünschenswert ist die Ausführung einer N-Bestimmung nach Kjeldahl.

3. Übungen in den wichtigsten Prüfungsmethoden des Arzneibuches:

a) Bestimmung der physikalischen Eigenschaften. (Spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt, polarimetrische Drehung.)
b) Bestimmung von Alkohol und Extrakt im Wein.
c) Feuchtigkeitsbestimmungen.
d) Aschenbestimmungen.
e) Alkaloidbestimmungen.
f) Bestimmung von Säure-, Ester- und Jodzahl in Fetten und Ölen (Wachs und Balsamen); Ausführung der Elaïdinprobe.
g) Methoden zur Wertbestimmung von ätherischen Ölen (Ol. Lavandul., Ol. Sinapis, Ol. Thymi).
h) Untersuchung von Verbandstoffen, Watte, Jodoformgaze (Sublimatgaze).

4. Prüfung und Wertbestimmung von Chemikalien, Drogen und pharmazeutischen Zubereitungen.

Diese Übungen gehören teilweise in den Plan des III. Semesters, wenn dieses ein Wintersemester ist; andernfalls fallen sie in das IV. Semester.

IV. Semester.

1. Prüfung und Wertbestimmung von Chemikalien, Drogen und pharmazeutischen Zubereitungen.

2. Übungen in der toxikologischen Analyse.

a) Reaktionen und Nachweis von Alkaloiden und neueren Arzneimitteln nach der Methode von Stas-Otto.
b) Ausmittelung von Giften und Verfälschungen anorganischer Natur in verschiedenen Vehikeln.

c) Reaktionen und Ermittelung einiger flüchtiger Stoffe.
d) Quantitative Bestimmung von Giften und Verfälschungen in verschiedenen Vehikeln.

3. Wiederholungen aus allen Gebieten des Studienplanes.

Den Praktikanten des Instituts ist ferner Gelegenheit zur Ausbildung in Harnanalyse und anderen physiologisch-chemischen Untersuchungen geboten. Über dieses Gebiet wird ein besonderer Kursus abgehalten.

Das Institut besitzt eigene Abteilungen für folgende Spezialzwecke:

I. Nahrungsmittelchemie.
(Die staatliche Berechtigung, Nahrungsmittelchemiker auszubilden, ist dem Institut verliehen worden.)

II. Untersuchung und Beurteilung von Kolonialprodukten in chemischer und wirtschaftlicher Hinsicht.

III. Untersuchung von neuen Arzneimitteln, Spezialitäten und Geheimmitteln.

IV. Elektrochemische Arbeiten.

Schließlich bietet das Institut vorgerückteren Chemikern und Pharmazeuten Gelegenheit, eigene wissenschaftliche Arbeiten, insbesondere für Promotionszwecke auszuführen.

---×---

INHALT.

I. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung neuer Arzneimittel.

II. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Spezialitäten und Geheimmitteln.

III. Synthetische organisch-chemische Arbeiten.

IV. Chemisch-Pharmakognostische Arbeiten.

V. Chemisch-Physiologische Arbeiten.

VI. Arbeiten über die Darstellung galenischer Präparate.

VII. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, technischen und Produkten aus den Kolonien.

VIII. Apparate.



I. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung neuer Arzneimittel.



Die wichtigsten neuen Arzneimittel des Jahres 1906.

Von F. Zernik.

Die Produktion neuer Arzneimittel hat ihren Höhepunkt anscheinend noch lange nicht erreicht; die Mängel der vorhandenen Präparate regen zu immer neuem Schaffen an, und der Markt wird so immer mehr mit Arzneimitteln überfüllt.

Mögen die neuen Erscheinungen nun in ihrer Mehrzahl auch nur ein ephemeres Dasein fristen, für den Apotheker erwächst doch in jedem Falle die Notwendigkeit, sich über alle diese Präparate, ihre Eigenschaften, Prüfung, Aufbewahrung usw. auf dem Laufenden zu halten.

Erschwerend wirkt hierbei die mehr und mehr einreißende Unsitte, bereits vorhandenen Präparaten aus Konkurrenzrücksichten oder anderen Gründen neue wortgeschützte Namen beizulegen — es kann so vorkommen, daß ein einziges Präparat 2 bis 3 wortgeschützte Namen besitzt, wie z. B. Aspirin, Acetysal, Spiraein — außer Acidum acetylosalicylicum.

Weiter werden nicht selten längst bekannte Präparate wieder hervorgesucht und unter irreführenden Namen als angeblich neu empfohlen — z. B. Chininum acetylo-salicylicum „basicum“ (s. S. 11).

Es würde über den Rahmen dieses Berichtes hinausgehen, wenn alle diese Mittel hier Erwähnung finden sollten. Ebensowenig konnte Rücksicht genommen werden auf die zahllosen unter wortgeschützten Namen eingeführten Gemische; nicht behandelt wurden ferner die Serum-, Bakterien- und organotherapeutischen Präparate.

Berücksichtigung fanden dagegen zunächst alle diejenigen Arzneimittel, die entweder wirklich wohlcharakterisierte chemische Individuen darstellen oder wenigstens von seiten der Darsteller für solche ausgegeben wurden, weiter solche einfachen Gemische, deren Wirkung oder Darstellung auf einem chemisch interessanten Vorgange beruht (z. B. Autan, Festoform) oder die, abgesehen von der neuen Benennung, sei es durch ihre äußere Form oder den ihnen zugeschriebenen Wirkungswert mehr oder minder wesentliche Veränderungen bereits vorhandener Präparate darstellen (z. B. Jodipinum solidum, Neurofebrin u. a.), endlich einige Salbengrundlagen, die pharmazeutisch interessante Stoffe enthalten.

Eine Anzahl der neu erschienenen Mittel wurde im Institute eingehend untersucht; es ergaben sich in verschiedenen Fällen recht erhebliche Differenzen zwischen den Angaben der Darsteller und dem tat-

sächlichen Befund. Es zeigte sich dabei, welche Zumutungen seitens mancher Fabrikanten bisweilen an den guten Glauben des Arztes sowohl wie des Apothekers und des konsumierenden Publikums gestellt werden, und daß es einem wirklichen Bedürfnis entspricht, wenn tunlichst alle neu erscheinenden Mittel von sachkundiger unparteiischer Seite einer kritischen Nachprüfung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung unterzogen werden.

Im hiesigen Institute wurden beispielsweise seit Frühjahr 1904 bis zur Abfassung dieses Berichtes u. a. insgesamt 35 neue Arzneimittel in zwangloser Wahl untersucht; davon gaben 12, das sind fast 35% zu gröblichen Beanstandungen Anlaß, bei weiteren 11 — fast 32% — waren falsche Literaturangaben zu berichtigen; also nur bei etwa einem Drittel der untersuchten Mittel konnten die Angaben der Darsteller bzw. der Literatur bestätigt werden!

In der nachfolgenden alphabetischen Zusammenstellung der neuen Arzneimittel des Jahres 1906 sind die eingehender untersuchten Mittel nur der Vollständigkeit halber erwähnt worden; im übrigen ist an den betreffenden Stellen auf die entsprechenden, später vollständig wiedergegebenen Originalarbeiten verwiesen; die Angaben betreffs der übrigen Präparate beruhen auf den am Ende der Artikel jeweils angeführten Literaturquellen, sind also lediglich als Referate zu betrachten. Wo es nötig erschien, wurden die Angaben der Darsteller kritisch beleuchtet; z. T. beruhen diese kritischen Bemerkungen auf eigenen Untersuchungen, die aus äußeren Gründen zur Zeit der Niederschrift dieses Berichtes noch nicht veröffentlicht bzw. zu Ende geführt waren und deren Fortsetzung vorbehalten bleibt.

Acidol-Pepsin.[1])

Eigenschaften: Das bereits im Vorjahre (Bd. III, S. 108) beschriebene Acidol (Betaïnchlorhydrat) hat die Eigenschaft, mit Pepsin eine haltbare Mischung zu geben, während Lösungen von Salzsäure mit Pepsin sich bald unter Dunkelfärbung zersetzen.

Im Handel befinden sich Acidol-Pepsin-Pastillen à 0.5 g, und zwar stark saure (I) und schwach saure (II), von folgender Zusammensetzung:

I (stark sauer)		II (schwach sauer)	
Acidol . . .	0.4	Acidol . . .	0.05
Pepsin . . .	0.1	Pepsin . . .	0.20
		Sacch. lactis .	0.25

Anwendung: Die stark sauren Pastillen sollen als Ersatz für Acidolpastillen dienen, wenn zugleich eine Darreichung von Pepsin erwünscht ist.

[1]) Die Herstellung von Präparaten aus Pepsin und Betaïnchlorhydrat ist der Fabrik durch Patente geschützt. Die Fabrik gestattet jedoch ausdrücklich die Darstellung solcher Präparate in den Apotheken auf ärztliches Rezept unter Verwendung ihres Acidols. Im Handverkauf dürfen dagegen nur Originalpräparate abgegeben werden.

Die schwach sauren Pastillen, deren Säuregehalt einem Tropfen verdünnter Salzsäure entspricht, werden empfohlen als regelmäßig zu nehmendes, Appetit und Verdauung anregendes Mittel an Stelle der wenig haltbaren Pepsinsalzsäuredragées.

Die Acidol-Pepsinpastillen werden in etwas Wasser genommen.

Darsteller: Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin SO. 36.

Literatur: Pharm. Ztg., 1906, Nr. 62. — Prospekt der darstellenden Fabrik·

Alformin.

Zusammensetzung: Eine nach Angaben des Darstellers 16%ige wässerige Lösung von Aluminiumsubformiat.

Formel: $Al(OH)(HCOO)_2$.

Darstellung: Unbekannt; vermutlich analog wie Liq. Aluminii acetici.

Eigenschaften: Eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von saurer Reaktion und süßlich zusammenziehendem Geschmacke. Sp. Gew. 1·1082 (15°). Bei der Fällung mit Ammoniakflüssigkeit soll Alformin 5·78% Al_2O_3 liefern. Beim Erwärmen wird Alformin nicht koaguliert. (Angaben des Darstellers.)

In einem untersuchten Präparate wurden gefunden: Sp. Gew. 1.1080 (15°), Verdampfungsrückstand 16.29%, Al_2O_3 : 5.4%, Ameisensäure (titrimetrisch): 12.4%. Unter Zugrundelegung der oben angegebenen Formel würde demnach Alformin enthalten 14.18% Aluminiumsubformiat und 2.7% freie Ameisensäure. Das Präparat besaß wie die offizinelle essigsaure Tonerdelösung nur beschränkte Haltbarkeit.

Anwendung: Wie Liquor Aluminii acetici; Alformin soll sich vor diesem außer durch größere Haltbarkeit (s. o.) auch durch angeblich 2—3mal stärkere Wirksamkeit auszeichnen.

Darsteller: Max Elb, G. m. b. H., Dresden.

Literatur: Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, 111. — Apotheker-Zeitung, 1907, 9.

Aluminium caseïnicum.

Zusammensetzung: Aluminiumkaseïnat.

Darstellung: Unbekannt; vermutlich durch Umsetzung einer Lösung von Kaseïn-Natrium mit einem löslichen Aluminiumsalz.

Eigenschaften: Gelblichweißes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver mit 5% Aluminiumgehalt.

Anwendung: Innerlich als Adstringens bei Darmkatarrh, das keine Dyspepsie hervorrufen soll. Gabe: 0.25 bis 0.3 g mehrmals täglich.

Literatur: Wiener klin. Rundschau, 1906, Nr. 30, S. 573.

Alypinum nitricum.

S. die Originalarbeit S. 36.

Aspirophen.

S. die Originalarbeit S. 38.

Autan.

Zusammensetzung: Ein Gemisch von ungefähr $^1/_3$ polymerisiertem Formaldehyd mit $^2/_3$ Baryumsuperoxyd.

Darstellung: Die Darstellung des Autanpulvers und das auf seiner Anwendung beruhende Desinfektionsverfahren ist durch D. R.-P. 177 053 vom 13. Juli 1905 geschützt: Paraformaldehyd oder Trioxymethylen wird mit Metallsuperoxyden, am besten mit Baryum- oder Strontiumsuperoxyd gemischt und das Gemisch mit Wasser zersetzt. Bei Verwendung von Natriumsuperoxyd muß dieses mit Soda oder Pottasche verdünnt werden, um die Reaktion zu mildern.

Eigenschaften: Das Autanpulver ist ein weißes, schwach nach Formaldehyd riechendes Pulver, das, wie oben erwähnt, auf Zusatz von Wasser unter Erwärmen gasförmigen Formaldehyd entwickelt. Eichengrün führt die eigenartige Reaktion auf Katalyse zurück und beweist dies durch einen Versuch mit Paraform und H_2O_2, bei welchem auf Zusatz geringer Mengen NaOH sofort stürmische H-Entwickelung von reinem Sauerstoff eintritt, dem sich später Wasserstoff und Formaldehydgas beimengen. „Es tritt also zweifellos durch den Formaldehyd bzw. das Paraform eine Katalyse des H_2O_2 bzw. der Metallsuperoxyde ein und anscheinend wird durch das Alkalihydroxyd in statu nascendi das Paraform entpolymerisiert.“ Hierauf beruht seine Anwendung als Desinfektionsmittel von Krankenzimmern etc. Man stellt in den zu desinfizierenden Raum einfach ein größeres Gefäß, einen Eimer oder einen Waschzuber, wirft die pulverförmige Autanmischung hinein und übergießt sie mit Wasser. Nach kurzer Zeit beginnt in der Mischung eine lebhafte Gasentwickelung, welche stärker und stärker wird, — plötzlich beginnt das Ganze zu sieden, es steigen dichte Wolken auf, welche in wenigen Augenblicken sich im ganzen Zimmer verteilen, so daß dieses (durch die Fensterscheiben beobachtet) von dichtem Nebel erfüllt erscheint. Dieser Nebel besteht aus Formaldehyd und der zu einer völligen Sättigung der Zimmerluft ausreichenden Menge Wasserdampf und bewirkt bei mehrstündiger Einwirkung eine sichere Wohnungsdesinfektion.

Eine solch heftige Reaktion findet jedoch nur dann statt, wenn man größere Mengen der Autanmischung mit Wasser, und zwar zu gleichen Teilen, vermischt. Bei Anwendung von sehr geringen Wassermengen, wie sie beispielsweise in Form der Luftfeuchtigkeit sich darbieten, tritt die Umsetzung nur ganz allmählich auf, so daß sich aus der pulverförmigen Autanmischung beim Lagern an der Luft nur langsam, aber kontinuierlich Formaldehydgase entwickeln. Dieses Verhalten macht die Autanmischung geeignet zur Entfernung übler Gerüche aus Wohnräumen, Kellern, Fabrik- oder Ladenlokalen, Aborten, Leichenzimmern, da ja dem Formaldehyd eine außerordentlich starke desodorierende Wirkung zukommt.

Weiter wird das Autangemisch empfohlen zur Desinfektion solcher Räume, in welchen man die gebräuchlichen Verdampfungsapparate der Feuersgefahr und ihres großen Volumens wegen nicht anwenden konnte, wie beispielsweise von Kleider-, Wäsche- und Eisschränken, Speise-

kammern, von Droschken oder Eisenbahncoupés, in denen infektiös Erkrankte transportiert wurden, oder auch zur Desinfektion kleinerer Gegenstände (Briefe, Zeitschriften, Bücher, Spielsachen etc.), welche man in einer Kiste mit Hilfe eines angefeuchteten Bruchstückes einer Autantafel (s. unten) leicht desinfizieren kann.

Bei all diesen Anwendungsformen kommt noch der Umstand zustatten, daß man nach vollendeter Desinfektion den Formaldehydgeruch dadurch beseitigen kann, daß man in den Rückstand des Autangemisches etwas Salmiakpulver (eventuell mit Ätzkalk gemischt) hineinwirft, wodurch sich genügende Mengen Ammoniakgas entwickeln, um den Formaldehyd zu binden und dessen Geruch zu entfernen.

Das Autangemisch kommt in den Handel in Originalpackungen von verschiedener Größe; die für Räume von 20 cbm aufwärts bestimmten Originalpackungen enthalten 2 Pakete: Der größere Beutel (1) enthält das Autan, der kleinere (2) den Ammoniakentwickler.

Zur Desinfektion kleinerer Gegenstände (s. o.) und zu Desodorierungszwecken sind außerdem noch gepreßte Autantafeln und Autantabletten dargestellt worden. Ausführliche Gebrauchsanweisung liegt den einzelnen Paketen bei.

Aufbewahrung: Vorsichtig; vor Feuchtigkeit geschützt.

Darsteller: Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Literatur: Eichengrün, Ztschr. f. ang. Chemie, 1906, 33 (Vortr. auf der Vers. des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg). — G. Wesenberg, Die Formaldehyddesinfektion mit „Autan". (Zirkular der Fabrik.) — Umschau (Wochenschr. über die Fortschritte und Bewegungen aus dem Gesamtgebiete der Wissenschaft und Technik, Frankfurt a. M.), 1906, Nr. 35.

Benzosalin.

S. die Originalarbeit S. 41.

Beta-Sulfopyrin.

S. die Originalarbeit S. 71.

Bismutum bisalicylicum.

Zusammensetzung: Wismutdisalizylat.

Formel: nach Angaben der Fabrik

$$OH - Bi\left\langle\begin{array}{l} O.CO.C_6H_4OH \\ O.CO.C_6H_4OH \end{array}\right. \quad \text{bzw.} \quad O\left\langle\begin{array}{l} Bi\left\langle\begin{array}{l} OOC.C_6H_4OH \\ OOC.C_6H_4OH \end{array}\right. \\ Bi\left\langle\begin{array}{l} OOC.C_6H_4OH \\ OOC.C_6H_4OH \end{array}\right. \end{array}\right.$$

Darstellung nach D. R.-P. 168 508: Ein normales Wismutsalz wird mit der Lösung eines solchen salizylsauren Salzes umgesetzt, dessen Base mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet; aus dem entstandenen Gemische von Wismutdisalizylat und freier Salizylsäure wird die letztere durch vorsichtiges Neutralisieren oder durch Behandeln mit Alkohol, Äther oder einem anderen indifferenten Extraktionsmittel entfernt, unter Verwendung von solchen Temperaturerhöhungen, welche die

weitere Zersetzung des Wismutdisalizylates in Salizylsäure und Wismutmonosalizylat herbeiführen.

Das Wismuttrisalizylat, das sich bei dieser Umsetzung hätte eigentlich bilden müssen, ist nach Angaben der Patentschrift nicht existenzfähig.

Eigenschaften: Weißes, neutral reagierendes Pulver, das beim Kochen mit Wasser in Monosalizylat und freie Salizylsäure zerfällt. Ein untersuchtes Präparat enthielt 0.2% Feuchtigkeit und 50.7% Bi_2O_3. Für obige Formeln berechnen sich 46.54 bzw. 47·39% Bi_2O_3. Das Bismutum bisalicylicum scheint also noch basisches Salz zu enthalten.

Anwendung: Die Anwendung des Mittels beruht auf der leichten Abspaltbarkeit des einen Moleküls Salizylsäure. Nach Angaben der Fabrik wirkt es also mit der Hälfte seiner Salizylsäure sehr prompt, mit der andern Hälfte dagegen, genau wie das bekannte Wismutsalizylat, allmählich. Deshalb soll das Bismutum bisalicylicum nicht nur als Magen-(Darm-)Antiseptikum dem Bismutum salicylicum überlegen sein, sondern wird auch als schnell und stark wirkendes Salizylmittel empfohlen.

Als Antirheumatikum wird es in allen denjenigen Fällen empfohlen, wo nach Salizyldarreichung Reizerscheinungen des Verdauungskanals auftreten, ferner als Magen- und Darmantiseptikum an Stelle der üblichen Wismutpräparate, sowie auch als Prophylaktikum bei Patienten, welche infolge Salzsäuremangels etc. an übermäßiger Gasbildung leiden und zu Gärung und Fäulnis der genossenen Speisen und zu Durchfall neigen. Auch selbst nach übermäßigem Genuß unbekömmlicher Speisen und Getränke soll man sich vor verdorbenem Magen durch Einnehmen von 1 Zeltchen Bismutum bisalicylicum schützen können.

Darsteller: Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul-Dresden.

Literatur: Prospekt der Darsteller. — Patentschrift. — Apotheker-Zeitung, 1907, 12.

Bismutum bitannicum.

Zusammensetzung: Wismuttannat, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt.

Darstellung: Nach dem D. R.-P. 172 933, indem man ein normales Wismutsalz mit der Lösung eines solchen gerbsauren Salzes, dessen Basis mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet, umsetzt und das ausgeschiedene Produkt mit Wasser oder einem anderen Tanninlösungsmittel wäscht und trocknet. Bei dem ganzen Prozeß sind Temperaturerhöhungen zu vermeiden.

Eigenschaften: Bismutum bitannicum ist ein leichtes hellgelbes Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. Der Wismutgehalt des bei 100—110° getrockneten Produktes beträgt nach Angaben der Fabrik „24.7%, kommt mithin einem Wismutditannat mit 26.8% Bi_2O_3 sehr nahe". Vor dem bisher therapeutisch benutzten Monotannat soll die neue Verbindung den Vorzug haben, außerordentlich leicht die Hälfte seines Tanningehaltes abzugeben.

Ein untersuchtes Präparat enthielt 5.88% Wasser und 19.35% Bi_2O_3 (auf bei 110° getrocknete Substanz bezogen), also beträchtlich weniger, als obige Angaben festsetzen.

Anwendung: Infolge der leichten Abspaltbarkeit des einen Tanninmoleküls wird dem Präparat im Vergleich mit dem bisherigen Bismutum tannicum eine stärkere Tanninheilwirkung zugeschrieben bei gleichzeitiger Abwesenheit der unangenehmen Eigenschaften des freien Tannins. Insbesondere soll es sich eignen zur adstringierenden Behandlung von Enteritiden.

Darsteller: Chemische Fabrik von Heyden, A.-G. in Radebeul bei Dresden.

Literatur: Patentschrift. — Prospekt der Fabrik. — Apotheker-Zeitung, 1907, 13.

Blaudium.

Zusammensetzung: Nach Angaben des Darstellers reines Ferrokarbonat.

Formel: CO_3Fe.

Darstellung und Eigenschaften: Die Herstellung des Eisenkarbonats auf kaltem Wege beruht auf der Erkenntnis, daß die Bikarbonate der Alkalien imstande sind, gepulvertes Ferrosulfat in konzentrierter Anreibung mit Glyzerin oder Zuckerlösung vollständig in Eisenkarbonat umzusetzen und daneben schwefelsaures Alkali zu bilden. Man reibt zu diesem Zweck gepulvertes Ferrosulfat, aus dem zuvor durch Kohlensäure alle Luft ausgetrieben worden ist, mit etwas Glyzerin oder weißem Sirup zu einem dünnen Brei zusammen und setzt das erforderliche Alkali, ebenfalls von Luft befreit, unter ständigem Agitieren nach und nach hinzu, bis die Reaktion (Entwickelung von CO_2) aufgehört hat. Die Bikarbonate können hierbei zum Teil durch die einfachen Karbonate ersetzt werden. 100 Teile gepulvertes Ferrosulfat erfordern etwa 80 Teile Kalium- oder Natriumbikarbonat. Der aus Eisenkarbonat und schwefelsaurem Alkali bestehenden Masse wird soviel mit Kohlensäure gesättigtes Wasser zugefügt, als zur Auflösung des schwefelsauren Alkalis erforderlich ist. Man läßt absetzen, um den Niederschlag des Ferrokarbonats etwas zu verdicken, hebt die überstehende Lösung so weit als möglich ab und bringt den Niederschlag in eine Zentrifuge, um den Rest der Flüssigkeit von dem Ferrokarbonat abzuschleudern. Man erzielt so auf dem kürzesten und billigsten Wege ein völlig einwandfreies Ferrokarbonat mit grünlichweißer Farbe und mikroskopischer Feinheit. (D. R.-P. Nr. 178 878.)

Anwendung: In Form verschiedener Präparate, wie Pillen etc., an Stelle anderer Eisenmittel.

Darsteller: A. Flügge-Hannover.

Literatur: Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 96.

Blenal.

Zusammensetzung: Der Kohlensäureester des Santalols.

Formel: $(C_{15}H_{25}O)_2CO$.

Darstellung: Durch Behandeln von Santalol mit $COCl_2$ oder Chlorkohlensäureester bei Gegenwart von Alkali:

$$2\,C_{15}H_{26}O + COCl_2 + 2\,NaOH = 2\,NaCl + (C_{15}H_{25}O)_2CO + 2\,H_2O$$

bzw. $2\,C_{15}H_{26}O + Cl.CO.C_2H_5 + NaOH = NaCl + (C_{15}H_{25}O)_2CO + C_2H_5OH$.

Eigenschaften: Gelbliche, ölige Flüssigkeit von nur schwachem Geruch und Geschmack nach Sandelöl, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Äther. Der Santalolgehalt beträgt 94%.

Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird Blenal verseift zu Kaliumkarbonat und Santalol.

Angaben über Konstanten des Präparates fehlen noch.

Anwendung: Analog wie im Kreosotum carbonicum und Guajacolum carbonicum die Reizwirkungen des freien Kreosots bzw. Guajakols fortfallen, soll dies im Blenal hinsichtlich des Sandelöls bzw. Santalols geschehen; dessen unangenehmen Nebenwirkungen, wie Erbrechen, Appetitverlust, Nierenschmerzen, Mundgeruch usw. werden durch das neue Präparat aufgehoben.

Der dem Blenal zugrunde liegende Gedanke, das Sandelöl bzw. Santalol durch Veresterung in einen reizlosen Körper überzuführen, ist nicht neu; er führte bereits im Vorjahr zu dem Salizylsäureester des Santalols, dem Santyl (Knoll).

Anwendung: An Stelle des Sandelöls bei gleicher Indikation wie dieses. Im Darm wird Blenal in seine Komponenten gespalten.

Klinische Mitteilungen stehen noch aus.

Dosis: Am besten in heiße Milch getropft oder unter Nachtrinken von Milch: dreimal täglich 15 Tropfen oder dreimal täglich 2 Kapseln zu 0.3 g.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt.

Darsteller: Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul-Dresden.

Literatur: Vierteljahresschr. f. pr. Pharm., 1906, 228.

Borovertin.

Zusammensetzung: Hexamethylentrimetaborat.

Formel: $C_6H_{12}N_4.(BO_2H)_3$.

Darstellung: Nähere Angaben fehlen zurzeit noch.

Eigenschaften: Das Präparat wird beschrieben als farbloses, wasserlösliches Krystallpulver von schwach saurer Reaktion und bitterem Geschmack, das 51.5% Hexamethylentetramin und 48.4% wasserfreie Borsäure enthält. Bergell (D. med. Woch., 1907, 2) berichtet, er habe „die Angabe, daß ein Hexamethylentetramin-Triborat existiert, bei der Nachprüfung widerlegen können“, führt aber für die Behauptung keine Beweise an. Borovertin soll die Säure in fester Bindung enthalten, so daß sie sich durch Alkohol nicht herauslösen läßt.

Das Borovertin wurde ausgewählt aus einer Reihe ähnlicher Präparate; es lassen sich nämlich Verbindungen von 1 Mol. Hexamethylentetramin mit 1—4 Mol. Metaborsäure darstellen.

Im Handel ist Borovertin vorläufig nicht zu erhalten; eine Nachprüfung auf seine chemische Zusammensetzung, namentlich in quantitativer Hinsicht, konnte deshalb noch nicht stattfinden.

Borovertin wurde bisher in Pastillenform mit 5% Borsäure als Bindemittel angewendet, es ist indes ein anderes Bindemittel in Aussicht genommen.

Anwendung: Das Präparat soll die wirksamen Eigenschaften der Komponenten in sich vereinigen, insbesondere soll die Borsäure das Auftreten saurer Reaktion im vorher alkalischen Harn und dadurch die HCHO-Abspaltung aus dem Hexamethylentetramin beschleunigen. Die Wirkung wird als langandauernd und dabei milde geschildert.

An Nebenwirkungen wurden beobachtet Appetitlosigkeit und Erbrechen.

Dosis: 1—2 g täglich, bei eintretender Appetitlosigkeit ist 1—2 Tage lang das Mittel auszusetzen.

Darsteller: Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Literatur: Südd. Apoth.-Zeitg., 1906, 77. — Mankiewicz, Vortr. in der Abt. f. inn. Mediz. u. Pharmakol. auf der Vers. Deutscher Naturf. u. Ärzte in Stuttgart 1906. — Berl. klin. Woch., 1906, S. 1569.

Chininum acetylo-salicylicum basicum.

Das unter diesem Namen von Santi als Ersatz des Chininsalizylats empfohlene „neue" Mittel ist das seit längerer Zeit bekannte Chininum acetylo-salicylicum (neutrale), $C_6H_4(OCOCH_3)COOH . C_{20}H_{24}N_2O_2$, das einzige existenzfähige von den Salzen des Chinins mit der Acetylsalizylsäure.

Jene Bezeichnung ist geeignet, Verwirrung zu stiften; nach dem bei uns allgemein geltenden Brauche wäre Santis basisches Salz als neutrales Salz, das nicht existenzfähige „neutrale" Salz Santis dagegen als saures Salz zu bezeichnen, ganz analog wie

Chininum sulfuricum (neutrale) $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_4H_2$ und
Chininum bisulfuricum $(C_{20}H_{24}N_2O_2)SO_4H_2$.

Literatur: Bollet. Chim. Farmaceut., 1906, XLV, pag. 557. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, 230.

Citrocoll.

Zusammensetzung: Angeblich Triphenokollmonozitrat.

Formel: Angeblich $[C_6H_4(OC_2H_5)NH . COCH_2NH_2]_3 . C_6H_8O_7$.

Darstellung: Nach Angaben der Darsteller durch Einwirkung von Zitronensäure auf Phenokoll unter bestimmten Verhältnissen.

Eigenschaften: Citrocoll wird beschrieben als weißes gut kristallisierendes Salz von angenehmem säuerlichen Geschmack, das sich in Wasser leicht löst und bei 193° schmilzt.

Die Untersuchung ergab indes, daß Citrocoll kein chemisch einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch aus zwei wohlcharakterisierten verschiedenen Substanzen. Die diesbezüglichen Arbeiten sind zurzeit noch nicht abgeschlossen und werden seinerzeit an anderem Orte veröffentlicht werden.

Anwendung: Citrocoll wird empfohlen in Dosen von 4—5 g täglich (bei Kindern die Hälfte) als Antineuralgikum und Antirheumatikum.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Darsteller: Chem. Fabrik Falkenberg, Falkenberg-Grünau.

Literatur: Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 230. — Prospekt der Fabrik.

Cocaïnum formicicum.

Zusammensetzung: Kokaïnformiat.

Formel: $C_{17}H_{21}NO_4 . HCOOH$.

Darstellung: Durch Vereinigung molekularer Mengen Kokaïn und Ameisensäure: 303 T. reines Kokaïn, in wenig Wasser verteilt, werden mit 46 T. reiner krystallisierter Ameisensäure zusammengebracht. Hat sich das Kokaïn gelöst, so wird zur Sirupdicke eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich Kokaïnformiat in Gestalt langer seidiger Krystallnadeln aus, die rasch mit wenig Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

Eigenschaften: Weiße, feine, seidenglänzende Nadeln von schwach bitterem Geschmacke. Schmp. 42° unter Zersetzung. Kokaïnformiat löst sich in Wasser von 20° im Verhältnis von 1:42; mit steigender Temperatur des Wasser bis zu 80° nimmt auch die Löslichkeit des Salzes zu; in Wasser von 90° zersetzt es sich indes unter Abscheidung von Kokaïn. Leicht löslich ist Kokaïnformiat in Weingeist (100 T. 95%iger Weingeist lösen bei 20° 43% des Salzes), schwer löslich dagegen in Äther und Chloroform, unlöslich in Olivenöl und Vaseline.

Es gibt die Reaktionen seiner Komponenten, des Kokaïns und der Ameisensäure. Brechungsindex der 1%igen wässerigen Lösung im Ferryschen Refraktometer: 1.334; $\alpha_D = -56°40'$.

Anwendung: Kokaïnformiat wurde auf Veranlassung von Dr. Poinsot durch Vigier dargestellt. Leitender Gedanke war dabei das Bestreben, eine Kokaïnverbindung zu finden, in der die in vielen Fällen störende ischämische (resp. gefäßverengernde) Wirkung des Kokaïns eingeschränkt bzw. aufgehoben ist. Dies soll im Kokaïnformiat durch die gefäßerweiternde Wirkung der Ameisensäure erreicht werden. Nähere pharmakologische und klinische Beobachtungen stehen indes noch aus, ebenso Angaben über Dosierung und Darreichung.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Literatur: Vigier, Journal de Pharm. et de Chim., 1906, pag. 97. — Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm., 1906, 3.

Dulcinol.

Zusammensetzung: Eine Mischung von Mannit mit wenig Kochsalz.

Eigenschaften: Nach Sternberg erhält Mannit durch den Kochsalzzusatz einen unerwartet angenehmen Geschmack.

Anwendung: Als Süßstoff für Diabetiker, gemischt mit Kakaopulver und als Dulcinolschokolade.

Darsteller: Dulcinol wird dargestellt von J. D. Riedel, A.-G., Berlin, die Schokolade von J. D. Groß-Berlin.

Literatur: Sternberg, Deutsche med. Wochenschr., 1906, 42.

Estoral.

Zusammensetzung: Borsäurementhylester.

Formel: $(C_{10}H_{19})_3BO_3$.

Darstellung: Nähere Angaben fehlen; theoretisch läßt sich Menthol mit Borsäure verestern, wenn man Bortrichlorid auf Menthol einwirken läßt.

Eigenschaften: Farbloses krystallinisches Pulver von deutlichem Mentholgeruch. In trockenem Zustand ist das Präparat beständig. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, leicht löslich indes in Äther, Chloroform und Benzin. In Lösung tritt ziemlich rasche Spaltung in die Komponenten ein, ebenso scheidet sich beim Erwärmen des Estorals mit Wasser Menthol ab, während Borsäure in Lösung geht. Letztere läßt sich mittels der bekannten Reaktionen (Kurkuma, Flammenfärbung) nachweisen, während das Menthol sich schon durch seinen Geruch zu erkennen gibt und weiter durch Schmelz- bzw. Siedepunkt identifiziert werden kann.

Anwendung: Die Wirkung des Estorals beruht darauf, daß es durch Feuchtigkeit, also auch durch die der Schleimhäute, allmählich in seine Komponenten gespalten wird. Demgemäß wird es von Seifert empfohlen zur äußerlichen Anwendung als Schnupfpulver bei allen akuten und chronischen Katarrhen der Nasenschleimhaut — rein oder mit gleichen Teilen Milchzucker vermischt.

Aufbewahrung: Vor Feuchtigkeit geschützt.

Darsteller: Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.

Literatur: Heilmittel-Revue, 1906, 2. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 4.

Ferroglutin.

Zusammensetzung: Ein flüssiges Eiseneiweißpräparat.

Darstellung: Nach Wolffenstein werden entweder zu reinem Eiweiß gewisse Mengen von chinasauren Verbindungen und darauf Eisensalze (z. B. Eisenchlorid) zugefügt oder zu reinem Eiweiß eine Eisensalzlösung und dann chinasaure Verbindungen hinzugesetzt. Während im ersteren Falle überhaupt keine Ausscheidung statthat, wird im letzteren die ausgeschiedene Eisen-Eiweißverbindung durch Zusatz der chinasauren Verbindungen wieder sofort klar gelöst und flüssig.

Eigenschaften: Nähere Angaben fehlen.

Anwendung: Als Eisenpräparat in der bekannten Indikation.

Literatur: Berl. klin. Wochenschr., 1906, S. 704.

Festoform.

Zusammensetzung: Ein mit Hilfe von Natronseife in feste Form gebrachte Formaldehydlösung.

Darstellung, nach D. R.-P. 163 323: In wässeriger Formaldehydlösung wird nach Dr. Groppler in der Wärme soviel gewöhnliche oder ausgetrocknete neutrale oder saure Natronseife aus beliebiger Fettsäure in solcher Menge aufgelöst, bis in der Kälte Erstarrung eintritt. Man gebraucht für 3 Teile 35- bis 40%iger Formaldehydlösung 1 T. Kokos-

natronseife, um eine feste, formbare Masse zu erhalten, dagegen genügen schon 2 Teile stearinsaures Natrium für 100 Tle. Formaldehydlösung.

Eigenschaften: Eine weiße harte Masse von kräftigem Geruch nach Formaldehyd, die sich in Wasser zu einer schwach opalisierenden neutralen Flüssigkeit löst. Der Formaldehyd ist darin als monomolekulare Verbindung enthalten.

Anwendung: In Form schwach parfümierter Tabletten, die in Wasser gelöst werden sollen, als Wundantiseptikum; für größere Desinfektionen ist eine entsprechend größere Form der Pastillen bestimmt.

Festoform-Raumdesinfektor besteht in einer mit Festoform gefüllten Blechbüchse, die in ihrem Deckel die zur Verdampfung des Präparates nötige Menge Hartspiritus enthält.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Darsteller: Chem. Fabrik Dr. Hirschberg, Berlin W.

Literatur: Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 143.

Forgenin.

Zusammensetzung: Ameisensaures Tetramethylammonium.

Formel: $(CH_3)_4N.HCOOH$.

Darstellung: Man läßt Tetramethylammoniumjodid in wenig verdünnter Lösung auf frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberformiat einwirken; es bildet sich ein Niederschlag von Silberjodid, und die Lösung enthält Tetramethylammoniumformiat. Die geringen Mengen Silberformiat, die in der Lösung vorhanden sind, kann man durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure abscheiden. Nach dem Filtrieren konzentriert man die Lösung über Schwefelsäure oder Kalk und läßt krystallisieren.

Eigenschaften: Forgenin krystallisiert nur schwer und ist sehr hygroskopisch. Die Lösung des Salzes ist neutral, wenn sie aus trockenen Krystallen hergestellt wurde; beim Erwärmen wird sie leicht alkalisch. Doch sind sowohl die Lösungen, wie auch das Salz selbst sehr beständig beim Erwärmen. Schwefelsäure spaltet, wie bei allen Formiaten, bei gelindem Erwärmen CO ab; die Reaktion verläuft quantitativ und kann zur gasometrischen Bestimmung der Reinheit des Salzes benutzt werden.

Anwendung: Die physiologische Wirkung ist nach Nanzetti in größeren Gaben curareartig; in kleinen Dosen genommen wirkt es belebend und appetitanregend. Es soll als Herzmittel in Anwendung kommen. Nähere Angaben über klinische Verwertung und Dosierung stehen noch aus.

Literatur: Nanzetti, Bollet. chim. farmaceut., 1906, 8 (Journ. de Pharm. et de Chim., XXIV, 11).

Formurol.

S. die Originalarbeit S. 46.

Hygiopon.

Zusammensetzung: „Ein auf elektrischem Wege dargestelltes Eisenpräparat.“

Darstellung: Nähere Angaben fehlen.

Eigenschaften: Das Hygiopon stellt nach Zikel eine goldbraune, dünnflüssige Substanz von gallapfelähnlichem, nicht unangenehmem Geschmacke und chlorähnlichem Geruche dar. Beim Erhitzen im Reagenzglase geht die Farbe in eine tief dunkelbraune über. Das Präparat ist mit Wasser mischbar, aber die einzelnen Tropfen sinken zunächst schwer zu Boden, ehe sie sich lösen. In alkoholhaltigen Flüssigkeiten entstehen chemische und physikalische Veränderungen, ebenso verträgt das Präparat sich nicht mit Milch. Das spezifische Gewicht des Hygiopons beträgt 1.205. Der Verdampfungsrückstand gibt mit Jodkaliumstärkelösung schwache Chlorreaktion. Ein mäßig starker galvanischer Strom führt das Präparat über in eine hellgrüne Flüssigkeit von anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Das Eisen ist in feinster Verteilung, zum Teil mit Sicherheit ungebunden nachweisbar, in einer goldbraunen Flüssigkeit gelöst. Bischoff fand in 100 ccm 20 g $FeCl_2$, 3.76 g $FeCl_3$, 2.8 g $NaCl$ und 6.67 g freie HCl.

Das Präparat ist im allgemeinen gut haltbar, doch ist es ratsam, es vor dem Einflusse der direkten Sonnenbestrahlung und vor allzu hoher Temperatur (Ofen) zu schützen.

Anwendung: Nach Zikel wirkt Hygiopon tropfenweise genommen appetitanregend und als allgemeines Kräftigungsmittel. Es zeigt in mittleren Dosen keine unangenehmen Nebenwirkungen.

Aufbewahrung: Vor Licht geschützt.

Darsteller: Berliner elektrochemische Werke, G.m.b.H., Berlin.

Literatur: Zikel, Pharm. Ztg., 1906, 91; 1907, 10.

Jodipinum solidum.

Zusammensetzung: Ein nach dem Emulgatverfahren von L. Sarason unter Zuhilfenahme von Roborat bereitetes Jodipinemulgat, ein haltbares, absolut geschmackloses Jodipinpräparat, in fester Form.

Jodipin ist bekanntlich ein Jodadditionsprodukt des Sesamöls, das als 10%iges und als 25%iges Präparat im Handel ist. Roborat ist ein zur Gruppe der Lecithalbumine gehöriges gepulvertes Eiweißpräparat. Es enthält in der Hauptsache nukleïnfreies Protoplasmaeiweiß, etwas Nährsalze und eine beträchtliche Menge Lecithin, an Eiweiß gebunden. Der Kalorienwert des leicht resorbierbaren, gut bekömmlichen Präparates beträgt pro 1 g 5.753 Kalorien. Es hat sich als gutes appetitsteigerndes Nährmittel erwiesen, das infolge seiner Eigenschaften wohl imstande ist, die Jodipinmedikation erfolgreich zu unterstützen, wenngleich es bei der Herstellung des Jodipinum solidum lediglich als Vehikel dient.

Eigenschaften: Jodipinum solidum, Jodipinemulgat, bildet eine aus graugelben bis gelblichen Schuppen und Schüppchen bestehende, durchaus haltbare, absolut geschmack- und geruchlose, leicht einzunehmende Masse, die 40% 25%iges Jodipin enthält, also einen Jodgehalt von 10% besitzt.

Im Handel sind außerdem noch Jodipintabletten, verzuckerte runde Tabletten mit einem Gehalt von 0.5 g Jodipinemulgat gleich 0.2 g 25%igem Jodipin, von denen jede einem Jodwert von 0.05 g entspricht.

Anwendung: An Stelle des Jodipins, an dessen öliger Beschaffenheit bei dem meist üblichen inneren Gebrauche viele Patienten Anstoß nehmen (in den Jodipingelatinekapseln war das Jodipin auf die Dauer nicht haltbar), überall da, wo Jod und Jodpräparate indiziert sind.

Die Dosis beträgt für diese Fälle 2—3mal täglich 2 g Jodipinum solidum oder täglich 3mal 3—4 Jodipintabletten; bei Kindern je nach Alter der dritte Teil oder die Hälfte.

Darsteller: E. Merck, Chemische Fabrik in Darmstadt.

Literatur: Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, 35.

Jodofan.

Zusammensetzung: Angeblich Monojoddioxybenzol-Formaldehyd.

Formel: Nach Angaben des Darstellers $C_6H_3J(OH)_2HCHO$ [1]) bzw. $C_6H_3J(OH)_2HCHO + 2H_2O$. [2])

Darstellung: Angeblich durch Einwirkung von Jod auf Formaldehyd und Resorcin.

Eigenschaften: Die Angaben sind sehr verschieden. Es soll darstellen ein rötlichgelbes [1]) bzw. orangerotes[2]), krystallinisches [1]) bzw. amorphes[2]), geruch- und geschmackloses Pulver, löslich in den üblichen Lösungsmitteln [1]) bzw. vollkommen unlöslich in Wasser, Weingeist, Äther, Chloroform, Glyzerin und verdünnten Säuren [3]) bzw. fast völlig löslich in warmer verdünnter Salpetersäure. [2])

Eine Untersuchung von Aufrecht[3]) ergab: Asche 0.21%, Jod 36.14%, und zwar lediglich in fester organischer Bindung. Beim Erhitzen mit Säuren spaltete sich kein Formaldehyd ab.

Der Referent der Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.[2]) konnte in dem ihm vom Darsteller zur Verfügung gestellten Präparat „Jod in sehr loser Bindung, wenn nicht in freiem Zustande" feststellen. (Anlaufen eines eisernen Spatels in Berührung mit dem Pulver; Übergang von Jod in Chloroform, Weingeist bzw. Jodjodkaliumlösung beim Schütteln.) Beim Erhitzen von Jodofan mit 7.5%iger Natronlauge, ebenso auch mit Wasser trübte sich das Filtrat auf Zusatz von Silbernitrat gelblichweiß; nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und nachfolgendem Erwärmen trat nach anfänglicher Aufhellung Dunkelfärbung ein, „was auf eine reduzierende Substanz, Resorcin oder Formaldehyd, schließen ließ". Beide konnten sonst nicht nachgewiesen werden.

Eine eigene Untersuchung [4]) einer aus dem Handel bezogenen Probe Jodofan ergab folgendes:

Amorphes, braunrotes Pulver, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich unter entsprechender Reaktion in verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen. Wasser 15.46%; Asche 0.25%, Jod im Mittel 4.08%.

Formaldehyd spaltete sich weder beim Erwärmen mit Säuren noch mit Alkalien ab; Resorcin war direkt nicht nachweisbar. Das Jod war völlig organisch gebunden; beim Erhitzen mit Alkali oder Wasser ging es zum Teil in Lösung, wie oben beschrieben.

Angesichts dieser einander so widersprechenden Ergebnisse und der Analysenresultate — die vom Darsteller angegebenen Formeln ent-

sprechen 47.75% Jod [1]) bzw. 11.93% H_2O und 42.04% Jod [2]) — erscheint dieses Präparat in bedenklichem Lichte.

Anwendung: Das Jodofan wird als geruch- und reizloses Wundantiseptikum in Form von Streupulver oder Salbe (mit Vaselin. flav.) empfohlen. Es soll durch Abspaltung von „Jodformol" in den Wundsekreten bakterizid und den Heilungsprozeß beschleunigend wirken, „wozu nach Ansicht des Darstellers die kumulierende Wirkung des Resorcins treten würde". [3])

Wie oben erwähnt, machen weder Alkalien noch Säuren Formaldehyd aus dem Jodofan frei; Resorcin ist darin in der ursprünglichen Form nicht mehr enthalten.

Darsteller: Chem. Institut Dr. A. Horowitz in Berlin N. 24.

Literatur: [1]) Pharm. Zeitg., 1906, 77. — [2]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 232. — [3]) Aufrecht, Pharm. Zeitg., S. 79. — [4]) Zernik, Apotheker-Zeitg., 1907, 10.

Lanogen.

Zusammensetzung: Eine Mischung von Vaselin- oder Paraffinsalben mit dem „wasserbindenden" Bestandteil des Wollfetts.

Darstellung: Der wasserbindende Bestandteil des Wollfetts wird nach D. R.-P. 163254 bzw. 167849 isoliert und weiterhin mit Vaselin- oder Paraffinsalbe verschmolzen.

Das Verfahren des Patents besteht in folgendem: „100 kg Wollfett — am besten nach dessen Trennung von den freien Fettsäuren — werden in 900 l Benzin gelöst und auf geglühte Knochenkohle gegeben. Das Gefäß wird zweckdienlich 5—6 Stunden auf 50—60° erwärmt. Die Lösung wird dann in eine Destillierblase abgelassen und die Kohle mit Benzin so lange berieselt, bis letztere den Geruch des reinen Benzins zeigt. Nach dem Abdestillieren des Benzins erhält man ein Fett, das eine nur mangelhafte Wasseraufnahmefähigkeit besitzt. Die Knochenkohle wird, nach dem Abblasen des Benzins mit Dampf, mit Spiritus ausgezogen und ergibt ein fettartiges, sehr zähes und klebriges Produkt von so starker Wasseraufnahmefähigkeit, daß schon 2 T. genügen, um z. B. bei 98 T. Paraffinsalbe eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit hervorzurufen.

Eigenschaften: Eine weiße, geschmeidige Salbe ohne Geruch, die über 300% ihres Eigengewichtes Wasser zu binden und dauernd gebunden zu halten vermag. Lanogen löst sich in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Es besteht fast ausschließlich aus chemisch indifferenten Kohlenwasserstoffen und ist daher unbegrenzt haltbar. Säurezahl und Verseifungszahl: 0, Jodzahl 0.5—0.8.

Die hohe wasserbindende Kraft verdankt Lanogen seinem, wenn auch geringen, Gehalte an Isocholesterin. Es teilt mit dem Wollfett die vom D. A. B. IV aufgenommene Liebermannsche Zonenreaktion; charakteristisch für Lanogen ist dagegen nachstehende, von Liefschütz angegebene Probe: 0.5—1 g Lanogen werden mit 6—10 ccm Eisessig unter Umschütteln ausgekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten von der erstarrten Fettmasse abfiltriert. Auf Zusatz einiger Tropfen

Schwefelsäure färbt sich das Filtrat anfangs rotgelb, bald aber intensiv grün. Der Eintritt der Reaktion läßt sich durch nachträglichen Zusatz von 5—6 Tropfen Essigsäureanhydrid beschleunigen. Die grüne Lösung zeigt ein charakteristisches Spektrum: einen schmalen, tiefdunklen Streifen im Rot zwischen d und e.

Anwendung: Als Salbengrundlage. Das Präparat ist übrigens noch nicht im Handel.

Darsteller: Lanolinfabrik Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei Delmenhorst.

Literatur: Pharm. Centralh., 1906, Nr. 37. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 117.

Magolan.

Zusammensetzung: Angeblich Calciumanhydrooxydiaminphosphat.

Formel: $CaH_8P_3O_7C_2N_2 + 3H_2O$ (?).

Darstellung: Die zerkleinerten Samen von Lupinus arabicus (?), einer angeblichen Leguminose des Sudans, werden mit angesäuertem Wasser ausgezogen, die wirksamen Bestandteile durch Kupferacetat gefällt, aus dem erhaltenen Niederschlage durch Behandeln mit H_2S und Ammoniummolybdat isoliert und durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Eigenschaften: Ein weißes Krystallmehl vom Schmp. 189°, leicht löslich in Wasser (1+2), unlöslich in absolutem Alkohol, in Äther und in Chloroform. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer gegen Lackmus und Kongo. Sie gibt mit Kupferacetatlösung einen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Essigsäure wieder auflöst und beim Erkalten sich wieder ausscheidet. Ammoniumoxalat erzeugt eine weiße Fällung von Calciumoxalat; in der vom Kalk befreiten Lösung entsteht mit Pikrinsäure ein gelber, mit Kaliumwismutjodid ein rotgelber Niederschlag.

Anwendung: Lupinus arabicus soll in seiner Heimat von den einheimischen Ärzten schon seit Jahrhunderten gegen Stoffwechselkrankheiten angewandt werden.

Durch die Arbeiten von Dr. Posternak über die ungiftigen Phosphoreiweißstoffe mit hohem Phosphorgehalt, die zu dem „Phytin" führten, kam man auf den Gedanken, hier mit der Untersuchung des Lupinus arabicus einzusetzen, nachdem die Versuche mit dem isolierten Alkaloid und Glykosid klinisch negative Erfolge ergeben hatten.

Magolan wird empfohlen als leicht resorbierbares Phosphorpräparat, besonders in Verbindung mit anorganischen Phosphaten als „Spezifikum gegen Diabetes". Auch gegen Impotenz wird es in verschleierten Annoncen in der Tagespresse empfohlen.

Im Handel ist das Präparat, dem gegenüber eine gewisse Reserve geboten erscheint, in Form überzuckerter Pillen zu 0.2 g wirksamer Substanz.

Dosis für Erwachsene dreimal täglich 2 Pillen, Kinder dreimal täglich 1 Stück, am besten mit einem Glase Mineralwasser, in dem eine Messerspitze eines Phosphats gelöst ist.

Darsteller: Chemisches Laboratorium von Apotheker O. Braemer, Berlin SW. 11.

Literatur: Berl. klin. Wochenschr., 1906, Nr. 23. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 121. — Dr. Nachmann, Ärztl. Rundschau, München 1906, Nr. 18.

Mergal.

Zusammensetzung: Eine Mischung aus 2 T. Tanninalbuminat mit 1 T. Merkuricholat, dem Quecksilbersalz der Cholsäure.

Formel des Merkuricholats: $(C_{24}H_{39}O_5)_2$ Hg.

Darstellung: Nach D. R.-P. 171485 vom 1. Januar 1905: Nicht zu verdünnte Lösungen cholsaurer Salze werden mit möglichst neutralen Lösungen von Quecksilbersalzen organischer Säuren, in erster Linie mit Lösungen von Merkuriacetat versetzt.

Eigenschaften: Das cholsaure Quecksilberoxydul ist ein leichtes, gelblichweißes, in reinem Wasser fast unlösliches Pulver, das sich in Wasser, welches Alkalisalzlösungen, z. B. Natriumchlorid, enthält, leichter löst. Mergallösungen werden daher am zweckmäßigsten mit Kochsalzlösungen dargestellt, in der Weise, daß 1. T. Mergal mit 1—2 T. Kochsalz und ungefähr 10 ccm Wasser bis zur erfolgten Lösung geschüttelt wird, worauf man Wasser bis zur gewünschten Verdünnung zusetzt. Diese Lösungen sind stets getrübt infolge Anwesenheit von basischem Salz. Alkohol löst Mergal nur unter Zersetzung, d. h. Cholsäure geht in Lösung, während eine graubraune Hg-Verbindung ungelöst bleibt. Durch Alkalien wird Quecksilberoxyd ausgeschieden, und Cholsäure geht als Alkalisalz in Lösung. Umgekehrt lösen starke Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, das Quecksilber aus dem Mergal heraus und lassen Cholsäure ungelöst zurück. In der salzsauren Lösung läßt sich das Quecksilber in der üblichen Weise nachweisen; die ungelöste Cholsäure wird mittels der Pettenkoferschen Gallensäurereaktion identifiziert: Man fügt zu der Cholsäure etwas Rohrzucker und ein erkaltetes Gemisch aus 1 Raumteil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Raumteilen Wasser. Beim Erwärmen färbt sich die Mischung purpurrot.

Anwendung: Mergal soll als mildes, innerlich zu nehmendes Quecksilberpräparat bei leichteren Formen der Syphilis zur Anwendung gelangen. Da das reine Merkuricholat immerhin noch zu entzündlichen Darmreizungen Veranlassung geben kann, ist es zu deren Neutralisation mit 2 T. Tanninalbuminat kombiniert worden und gelangt in dieser Mischung in sehr dünnen elastischen Kapseln à 0.05 g Merkuricholat und 0.1 g Albuminum tannicum in den Handel.

Die Resorption des Mergals ist nach Boss eine gleichmäßige, die Ausscheidung eine rasche. Auch bei längerer Darreichung sollen Verdauungsstörungen etc. nicht eintreten.

Dosis: beginnend mit einer Kapsel 3mal täglich, nach 5 Tagen steigend auf 2 Kapseln 3—5mal täglich.

Aufbewahrung: Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt.

Darsteller: J. D. Riedel, A.-G., Berlin.

Literatur: Riedels Berichte 1906. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, 7. — Boss, Med. Klinik, 1906, Nr. 30.

Migrophen.

Zusammensetzung: Wird beschrieben als „Verbindung“ von Chininsulfat und Lecithin, die 10% Lecithin und 90% Chininsulfat enthält.

Darstellung: Durch Einwirkung frisch bereiteter Lösungen von Lecithin auf Chinin, dessen Salze und Lösungen.

Eigenschaften: Schwachgelbes Pulver von bitterlichem Geschmack und dem Geruche nach Lecithin; nach Angaben des Darstellers klar löslich in 100 T. kaltem Wasser und in 10 T. heißem Wasser. Aus der heißen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in weißen, spitzen Krystallen wieder aus. Diese klare Löslichkeit in Wasser soll charakteristisch sein für das Migrophen.

Eine untersuchte Probe löste sich in kaltem Wasser nur zu etwa 0.2%; auch in 10 T. heißem Wasser trat keine Lösung ein; der größte Teil des Präparates blieb auch hier ungelöst, die Lösung selbst war trübe. Das Lecithin (rund 10%) ließ sich dem Migrophen mit kaltem Äther entziehen; im Rückstand blieb Chininsulfat.

Anwendung: Als Ersatz des Migränins; es soll frei sein von den Nebenwirkungen des Chinins. Dosis: 0.25—0.5 g, eventuell mit Zucker verrieben. Mit Schokolade überzogene Tabletten zu je 0.25 Migrophen kommen als „Migrälets“ in den Handel.

Aufbewahrung: Gewöhnlich.

Darsteller: Sicco, G. m. b. H., Berlin.

Literatur: Holstein, Ther. Mon., 1906. — Pharm. Zeitg., 1906, S. 374. — Vierteljahresschr., f. prakt. Pharm., 1906, S. 121. — Zernik, Apoth.-Zeitg., 1907, Nr. 14.

Néosiode.

Zusammensetzung: „Jodkatechin“.

Formel: Angeblich $(C_{15}H_{14}O_6 . 3 H_2O)J_3$(?).

Darstellung: Nach Chevrotier durch längeres Erhitzen einer wässerigen oder weingeistigen Katechinlösung mit allmählich zuzufügenden kleinen Mengen Jod. Es scheidet sich dann beim Erkalten als gelbes amorphes Pulver ab.

Eigenschaften: Das Präparat ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton löslich. Gegen Licht und Luft ist es beständig. Durch die im lebenden Körper tätigen oxydierenden Stoffe, wie auch durch Säuren und Wasserstoffperoxyd wird es zersetzt. Alle weiteren Angaben fehlen noch.

Anwendung: Néosiode wird als nicht reizendes organisches Jodpräparat an Stelle der üblichen Jodide zur innerlichen und äußerlichen Anwendung empfohlen. Eingenommen oder unter die Haut gespritzt scheidet es langsam Jod ab, und dieses wird sofort resorbiert.

Literatur: Nouv. reméd., 1906, Nr. 14. — Bull. gén. de Thér., 1906, pag. 52.

Neuraemin.

Zusammensetzung: Angeblich eine „chemische Verbindung“ von Lecithin mit Hämatin und dem der Sarsaparille entstammenden Smilacin.

Formel: Nach Angaben der Darsteller:

$$C_3H_5\Bigg\langle\begin{array}{l}(C_nH_{2n-1}O_2)_2\\ O-P\Big\langle\begin{array}{l}OC_2H_4(CH_3)_3NOH\\ O\end{array}\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C_{32}H_{31}N_4FeO_3\end{array} + C_3H_5\Bigg\langle\begin{array}{l}(C_nH_{2n-1}O_2)_2\\ O-P\Big\langle\begin{array}{l}OC_2H_4(CH_3)_3NOH\\ O\end{array}\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C_{20}H_{31}O_9\end{array}$$

Darstellung: Man löst 20 g Lecithin in 100 g Äther und fügt unter Umschütteln 10 g Hämatin und 10 g Smilacin, in 2 l Alkohol gelöst, nach und nach hinzu. Im Vakuum wird bei 30° abdestilliert und auf Tontellern getrocknet. Das Hämatin wird am besten mit wenig Alkohol im Mörser zu einer Paste angerieben, in einen Kolben gespült und bei gelinder Wärme in dem nötigen Alkohol gelöst.

Eigenschaften: Das Neuraemin stellt eine wachsähnliche, braunrote Masse dar, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Benzol. Schmelzpunkt 128°. Alkalien und Ammoniak lösen Neuraemin mit tiefbrauner Farbe; aus diesen Lösungen werden auf Säurezusatz schmierige, schwarzbraune Massen abgeschieden. SO_4H_2 löst braunrot.

Die Fabrikanten nehmen an, daß es sich hier um ein Reaktionsprodukt handelt, in welchem ähnlich wie bei den Lecithinverbindungen mit anorganischen Säuren oder Basen das restierende typische Wasserstoffatom der Phosphorsäure ersetzt ist; sie stützen diese Annahme durch die Tatsache, daß, während sonst Lecithin aus alkoholischen Lösungen durch Aceton ausgeschieden wird, hier eine glatte Lösung in diesem Mittel erfolgt.

So lange indes keine exakteren Beweise vorliegen, hat die Annahme, daß Neuraemin eine „chemische Verbindung" darstelle, keinen Anspruch auf Beachtung.

Anwendung: Das Präparat soll vermutlich als Nerventonikum dienen, nähere Angaben fehlen; **es ist indes** ein Bestandteil der bekannten Pinkpillen (s. Arb. a. d. Pharm. Inst., Bd. III, S. 177). Die plötzliche Veröffentlichung der Darsteller über Zusammensetzung des Neuraemins dürfte ihren Grund wohl in irgendwelchen sanitätspolizeilichen oder steuerfiskalischen Maßnahmen haben.

Darsteller: Gablin & Cie., Paris.

Literatur: Pharm. Ztg., 1906, Nr. 7. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 10.

Neurofebrin.

Zusammensetzung: Eine Mischung gleicher Teile Acetanilid und Neuronal (Diäthylbromacetamid).

Anwendung: In Dosen von 0.5 g empfohlen als Analgetikum und Antineuralgikum bei Kopfschmerz auf nervöser Grundlage etc.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Darsteller: Kalle & Co. A.-G., Biebrich.

Literatur: Prospekt der Firma.

Novargan.

Das bereits im Vorjahre beschriebene Silberproteïnat gelangt neuerdings in veränderter Form in den Handel.[1])

Das alte Novargan I versagte bisweilen, war nicht frei von Reizwirkungen, vertrug ebenso wie Protargol ein Erwärmen auf 40° nicht, weshalb es zu Blasenspülungen nicht benutzt werden konnte. Von der Fabrik wurden daher zwei neue Silbereiweißpräparate, „Novargan II" (dunkel) und „Novargan III" (hell) dargestellt.

Diese beiden Verbindungen haben den gleichen Silbergehalt von 10% wie Novargan I und sind nach Schwarz ohne jede Reizwirkung; Novargan III verträgt Erwärmen auf 40% und ist somit zu Blasenspülungen verwendbar; es wird als reizloser als das ältere Novargan geschildert, auch wirkt es leicht adstringierend. Dieses letztere Präparat Novargan III kommt nunmehr ausschließlich an Stelle des ursprünglichen Novargans unter dem gleichen Namen in den Handel.

Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften werden, abgesehen von dem erwähnten Unterschiede, als die gleichen wie die des alten Präparates beschrieben; lediglich die Farbe der Lösung ist eine andere, sie ist gelblich und im auffallenden Lichte fluoreszierend[2]); ferner löst sich das Novargan III in Wasser mit schwach saurer Reaktion; Novargan I reagierte neutral oder schwach alkalisch. Über die Darstellung ist ebensowenig etwas bekannt gegeben wie über die des älteren Novargans.

Anwendung: In 1/4%iger (ev. auch stärkerer) Lösung als Antigonorrhoikum. Die Lösungen in der Apotheke sind stets frisch und kalt zu bereiten.

Aufbewahrung: Vorsichtig und vor Licht geschützt.

Darsteller: Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul-Dresden.

Literatur: Schwarz, Fortschritte der Mediz., 1906, Nr. 14. — Pharm. Zeitg., 1906, Nr. 98. — Ber. d. D. Pharm. Gesellsch., 1907, 2.

Novocaïnum basicum.

Zusammensetzung: p-Amidobenzoyldiäthylaminoäthanol.

Formel: $C_6N_4\langle{}^{NH_2}_{COO.C_2H_4N.(C_2H_5)_2}$.

Darstellung: Durch Einwirkung von Diäthylamin auf p-Amidobenzoësäurechloräthylester.

Eigenschaften: Weißes Krystallpulver vom Schmp. 61—63°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, auch in fetten Ölen beim gelinden Erwärmen, sie bleibt in den erkalteten Lösungen bis zu 10% gelöst.

Novocaïn gibt die allgemeinen Alkaloidreaktionen; so ruft Merkurichloridlösung einen weißen, Jodlösung einen braunen, Pikrinsäure einen gelben Niederschlag in einer wässerigen, mit Hilfe von etwas Salzsäure hergestellten Novocaïnlösung hervor.

---

[1]) Arbeiten a. d. Pharm. Inst., Bd. III, S. 131.

[2]) Das alte Novargan löste sich in Wasser mit rotbrauner Farbe.

Eine Mischung aus etwa gleichen Teilen Novocain und Quecksilberchlorid färbt sich beim Befeuchten mit verdünntem Weingeist, ähnlich wie Kokaïn, schwarz. Eine mit Hilfe von 5 Tropfen verd. Salzsäure hergestellte Lösung von 0.1 g Novocaïn in 5 ccm Wasser ruft nach Zusatz von 2 Tropfen Natriumnitritlösung in einer alkalischen β-Naphthollösung einen scharlachroten Niederschlag hervor. Mischt man eine Lösung von 0.1 g Novocaïn in 5 ccm Wasser und 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so soll die violette Farbe sofort verschwinden. 0.1 g Novocaïn soll sich in je 1 ccm Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung auflösen. Schwefelwasserstoffwasser soll die Lösungen des Novocaïns nicht verändern. Beim Trocknen bei 100° soll das Präparat keinen Gewichtsverlust zeigen und beim Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Anwendung: In der Oto-Rhino-Laryngologie als Lokalanästhetikum in Form von 10%igen Mandel- und Olivenöllösungen, zu Inhalationen, Pinselungen, Einträufelungen etc. (Vgl. Arb. a. d. Pharm. Inst., III. Bd., S. 131.)

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Darsteller: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Literatur: Spezialbroschüre der Fabrik. — Pharm. Zeitg., 1906, 75.

Novocaïnum nitricum.

Zusammensetzung: Nitrat des p-Amidobenzoyldiäthylaminoäthanols.

Formel: $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown COO\end{matrix} . C_2H_4N . (C_2H_5)_2 . NO_3H$.

Eigenschaften: Kleine farblose Krystalle, welche bei 110° C schmelzen und sich äußerst leicht in Wasser oder Alkohol mit neutraler Reaktion lösen. Im übrigen vgl. die Angaben unter Novocaïnum basicum.

Anwendung: In der Urologie soll den gebräuchlichen Silberlösungen 3% Novocaïn-Nitrat als schmerzstillendes Mittel zugesetzt werden, da das Hydrochlorid die Ausscheidung von Chlorsilber hervorrufen würde.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Darsteller: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Literatur: Spezialbroschüre der Fabrik.

Omorol.

Zusammensetzung: Silbereiweißverbindung mit 10% Silbergehalt.

Darstellung: Nähere Angaben fehlen.

Eigenschaften: Feines gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform u. dgl., löslich aber in physiologischer Kochsalzlösung, in alkalischen Flüssigkeiten, in Blutserum, Blut, Sekreten der Schleimhäute. Die Lösungen in physiologischer NaCl-Lösung sind, je nach der Konzentration, gelb gefärbt und zeigen eine geringe Fluoreszenztrübung im auffallenden Lichte. Die Lösungen und das Präparat selbst sind lichtempfindlich.

Das Silber des Omorols läßt sich nur nach Zerstörung des Moleküls nachweisen. Verascht man die Substanz und nimmt den Rückstand mit Salpetersäure auf, so gibt die erhaltene Lösung die bekannten Reaktionen des Silbers.

Die Lösung des Omorols in physiologischer Kochsalzlösung wird weder durch Salze, noch Säuren, noch Basen, noch Eiweißlösungen, Gewebsflüssigkeiten, Schleimhautsekreten, Serum, Blut etc. gefällt. Die Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nur dunkler gefärbt; eine Abscheidnng des Silbers als Schwefelsilber tritt nicht ein. Omorol verbrennt mit dem allen Eiweißkörpern charakteristischen Geruch und gibt die bekannten Reaktionen auf Eiweißkörper.

Omorol gibt direkt die Biuretreaktion. Beim Kochen mit Salpetersäure wird die Verbindung zerstört. — Die Lösung des Präparates in physiologischer NaCl-Lösung gibt mit Ferrocyankalium und Essigsäure einen hellgrünen Niederschlag; Metaphosphorsäure gibt keine Reaktion.

Anwendung: Zur Behandlung infizierter Schleimhäute und infizierter Wunden etc., entweder als Pulver aufgepinselt oder aufgeblasen oder in Form einer Salbe aufgetragen oder als wässerige Suspension.

Das Omorol ist zwar in Wasser unlöslich, löst sich aber im Sekret der Schleimhäute, Wunden, Geschwüre, wie überhaupt in allen eiweißhaltigen, alkalischen Flüssigkeiten. Darauf beruht es, daß die bakterizide Wirkung des Omorols zum Unterschiede von den als wässerige Lösung applizierten Silberpräparaten eine sehr lange andauernde ist, denn sie dauert so lange, bis das gesamte als Pulver oder Suspension applizierte Omorol durch die Gewebssäfte in Lösung gebracht ist und sich in die Gewebe hinein gelöst hat.

Viett empfiehlt das Präparat insbesondere zur lokalen Behandlung der Diphtherie; weiter ist das Omorol angezeigt zur Behandlung entzündeter infizierter Schleimhäute der Rachen- und Nasenhöhle, des Genitalapparats und zur Behandlung von Infektionen der Conjunctiva und Cornea, überall da, wo man eine lange dauernde antiseptische Wirkung wünscht, die sich nicht nur auf die Oberfläche erstreckt, und die nicht mit Ätzwirkung verbunden ist.

Dosierung: In Substanz als Puder; als 1—10%ige Suspension (zur Injektion bei Gonorrhöe), als 10—20%ige Salbe (für Wunden und Geschwüre), als frisch bereitete 3%ige Lösung in physiologischer Kochsalzlösung (zur Gurgelung und Inhalation).

Aufbewahrung: Vorsichtig und vor Licht geschützt.

Darsteller: Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul-Dresden.

Literatur: Pharm. Centralh., 1906, Nr. 25. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 122. — Viett, Lokale Silbertherapie bei Diphtherie, Med. Klin., 1906, Nr. 17. — Viett, Omorol bei Angina, Ärztl. Rundschau, 1906, 47.

Ovogal.

Zusammensetzung: Eine Verbindung von Eiweiß mit Gallensäuren.

Darstellung: Nach D. R.-P. 176945 vom 14. Januar 1905: Eine schwach angesäuerte Eiweißlösung wird mit ebenfalls schwach angesäuerter tierischer Galle gefällt.

Eigenschaften: Gelblichgrünes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches durch Alkalien in seine Komponenten wieder zerlegt wird und beim Kochen oder längerem Schütteln mit Alkohol und Aceton etwas Gallensäure an diese Lösungsmittel abgibt; durch Alkalien wird es in Gallensäuren und Eiweiß gespalten. Es enthält die Säuren der frischen Rindergalle in unverändertem Zustand und in dem natürlichen Mischungsverhältnis.

Wird etwas Ovogal mit alkoholischer Salzsäure kurze Zeit erwärmt, so wird es verseift; die Gallensäuren gehen in Lösung, das Eiweiß bleibt ungelöst, kann durch Alkali gelöst und in bekannter Weise nachgewiesen werden. Der Abdampfrückstand der sauren alkoholischen Lösung gibt die bei Mergal (s. S. 19) erwähnte Pettenkofersche Reaktion.

Anwendung: Ovogal wird als ein die Ausscheidung der Galle regelndes und beförderndes, die Tätigkeit des Dünndarms beschleunigendes Mittel von Wörner empfohlen bei Katarrhen des Dünndarms, Störungen der Darmverdauung, Fettstühlen etc., insbesondere auch bei Erkrankungen der Leber und Gallenwege selbst.

Die Wirkung des Ovogals beruht zunächst auf seiner Unlöslichkeit im Magensafte. Dadurch fallen die schädlichen Wirkungen der gallensauren Salze auf den Magen und seine Funktionen fort, wie sie nach deren Eingabe beobachtet wurden. Erst im Darm gelangt es zur Spaltung. Tierversuche bestätigten die cholagoge Wirkung des Präparates. Die Darreichung erfolgt messer- oder teelöffelweise, zweckmäßig in Oblaten oder Kapseln, mit Rücksicht auf eine teilweise Lösung der Gallensäuren durch den alkalischen Mundspeichel. Auch mit Ölzucker gemischt kann es gereicht werden.

Aufbewahrung: Vor Feuchtigkeit geschützt.

Darsteller: J. D. Riedel, A.-G., Berlin.

Literatur: Wörner, Pharm. Ztg., 1905, Nr. 41 und Med. Klinik, 1906, Nr. 21. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, 122. — O. v. Boltenstern, Deutsche klin.-therap. Wochenschr., 1906, 46.

Phenyform.

Zusammensetzung: Kondensationsprodukt aus Phenol mit Formaldehyd, auch bezeichnet als „Polymerisationsprodukt des Oxybenzylalkohols, das Formaldehyd labil angelagert hat" (!) (Schuftan).

Darstellung: Phenyform wird nach D. R.-P. 157553 dargestellt, indem 2 Teile Phenol mit 1 Teil Kalilauge von 40° Be. und 4 Teilen 40%iger Formaldehydlösung im Autoklaven auf 95° erwärmt werden. Nach der in etwa 15 Minuten beendeten heftigen Reaktion wird das erhaltene braune Gemisch so lange erwärmt, bis in einer Probe der durch Wasser verdünnten und abgekühlten roten Flüssigkeit beim Ansäuern ein voluminöser Niederschlag ausgeschieden wird. Dieser wird alsdann getrocknet.

Eigenschaften: Phenyform stellt ein fast farbloses, sehr leichtes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, ätherischen und fetten Ölen nicht, dagegen in Alkohol, Aceton, Alkali- und Ammoniaklösungen löslich ist. Beim Erwärmen sintert Phenyform zusammen und entwickelt gleichzeitig den bekannten Geruch nach Formaldehyd. Die schwach alkalische Lösung wird durch Ferrichloridlösung intensiv blau gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau; auf Zusatz von Wasser entsteht ein violetter Niederschlag. Konzentrierte Schwefelsäure löst Phenyform mit rotbrauner Farbe auf. Metallsalze scheiden aus der alkalischen Lösung entsprechende Phenyformmetallverbindungen ab.

Aufrecht fand 0.602% Asche, bestehend im wesentlichen aus Fe_2O_3 und SO_4Ca. Bei der Destillation der alkalischen Lösung ermittelte er im Destillat 1.7% Formaldehyd.

Im Phenyform liegt kein einheitlicher Körper vor, sondern ein Gemisch verschiedener Kondensationsprodukte von Phenol mit Formaldehyd. Nach Angaben der Darsteller soll in ihm der Formaldehyd z. T. festgebunden (also wohl als Methylendiphenol), „z. T. labil angelagert" sein.

Anwendung: Phenyform wird empfohlen als ungiftiges Wundantiseptikum, als Streupulver oder in Form 10—20% Salben bzw. Pasten.

Darsteller: Chem. Industrie Pallas, G. m. b. H., Berlin-Schöneberg.

Literatur: Patentschrift 157533 von Dr. A. Stephan. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 10 u. 126. — Schuftan, Therap. Monatsh., 1906, Nr. 5. — Aufrecht, Pharm. Zeitg., 1906, Nr. 53.

Pittylen.

Zusammensetzung: Ein Kondensationsprodukt des Nadelholzteers mit Formaldehyd.

Darstellung: Nach D. R.-P. 161369 wird Nadelholzteer (am besten der aus Meilern nach der alten Methode gewonnene) bei Gegenwart von Salzsäure mit Formaldehyd behandelt, das Reaktionsprodukt, eine zähe harzartige Masse, von den wässerigen Anteilen getrennt, von der überschüssigen Säure durch Behandeln mit Sodalösung befreit und schließlich in Natronlauge gelöst. Die alkalische Lösung des Reaktionsproduktes wird dann durch Zusatz von Säuren zersetzt, wobei sich der Körper als gelbbrauner Schlamm ausscheidet. Er wird bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften: Gelbbraunes, amorphes, lockeres, feines Pulver, so gut wie unlöslich in Wasser, größtenteils löslich in Alkohol, Äther, Chloroform etc. Nach Aufrecht ist das Mittel Säuren gegenüber ziemlich indifferent, Alkalilaugen lösen es in der Wärme. Schmp. 117—119°. Die Elementaranalyse ergab: Asche = 0.58%, S = 0.15%, C = 84.27%, H = 14.36%, O = 0.64%. Säurezahl: 10.8, Esterzahl: 8.5. Bei der Destillation einer schwefelsauren Anschüttelung des Pittylens fand sich im Destillat kein Formaldehyd.

Pittylen ist natürlich keine chemisch einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge der verschiedenen Körper, die im Nadelholzteer vorhanden

waren, und von denen sich jeder nach seiner Konstitution mit Formaldehyd verbunden hat.

Im übrigen ist das Mittel anzusehen als Konkurrenzpräparat des Empyroforms.

Anwendung: Empfohlen als reizloser Teerersatz, als 2- bis 10%ige Salbe, Seife, Streupulver und Pflaster oder als 5- bis 10%ige Schütttelmixtur.

Aufbewahrung: Gewöhnlich.

Darsteller: Dresdener Chem. Laborator. Lingner.

Literatur: Joseph, Dermatolog. Zentralblatt, 1906, 3. — Wiener klin.-therap. Wochenschr., 1906, 3. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 40. — Aufrecht, Pharm. Zeitg., 1906, Nr. 30.

Salimenthol.

Zusammensetzung: Salizylsäurementhylester.

Formel: $C_6H_4\langle{}^{OH}_{COO \, . \, C_{10}H_{19}}$.

Darstellung: Nach D. R.-P. 171 453 werden Menthol und Salizylsäure in einem H- oder CO_2-Strom auf Temperaturen von 140—220° erhitzt.

Eigenschaften: Salimenthol bildet eine dickliche, fast farb- und geruchlose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 1.045, die unter 10 mm Druck bei 175° siedet.

Es ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, von neutraler Reaktion und von kaum merklichem Geruch und Geschmack. $\alpha_{(D)} = -95°$. Durch Erhitzen mit Alkalilauge wird der Ester verseift.

Ein von Gawalowski dargestellter angeblicher Mentholsalizylsäureester, Mentholum salicylicum Gawalowski, wurde von Scheuble und Bibus, den Erfindern des Salimenthols, als ein Gemisch charakterisiert im wesentlichen aus 60% Menthol und 40% Salizylsäure.

Anwendung: Innerlich als Darmdesinfiziens rein oder in Gelatinekapseln zu je 0.25 g 3—6mal täglich. Äußerlich rein oder verdünnt als Einreibung bei rheumatischen Leiden etc. Es soll weder äußerlich Reizwirkungen verursachen, noch bei innerlicher Darreichung den Magen belästigen.

Eine aus 15% Salimenthol und 85% einer aus Lanolin, Öl, Wachs, Wasser und Seife dargestellten Salbengrundlage bestehende Salbe gelangt unter dem Namen Samol in den Handel.

Darsteller: Chem.-Pharmaz. Laboratorium Arnau a. d. E. (Böhmen).

Literatur. Reicher, Therap. Monatsh., 1906, 6. — Pharm. Post, 1906, Nr. 16, 20, 21, 26, 38. 42, 44. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 236.

Scopomorphin.

Zusammensetzung: Eine in sterilisierte Ampullen eingeschmolzene und nach Angabe von Dr. med. Korff, Freiburg i. B., zusammengesetzte Lösung von Scopolamin. hydrobromic. „Riedel" 0.0012 g, Morphin. hydrochloric. 0.03 g, Aqua dest. ad 2 ccm.

Mit dem Namen Scopolaminum hydrobromicum „Riedel" bzw. „Euscopol" bezeichnet die darstellende Firma ein Präparat von bestimmten

Eigenschaften, das sich in physiologischer Hinsicht von den seitherigen Handelspräparaten in erster Linie dadurch unterscheiden soll, daß es die reine Scopolaminwirkung ohne Nebenwirkungen besitzt.

Anwendung: 1. Zur Totalnarkose (Skopolamin-Morphin-Narkose nach Korff): „Man spritze ein Drittel des Inhalts der Ampulle $2^1/_2$ bis 3 Stunden vor dem Beginne der Operation ein, das zweite Drittel $1^1/_2$ Stunden vor der Operation, das letzte Drittel etwa $^3/_4$ Stunden vor der Operation. Man vervollständige die Narkose, falls nötig, durch Ätherspray, Äthertropfnarkose oder Chloroformtropfnarkose."

2. Zur Halbnarkose für Geburten usw. Hier ist etwa die Hälfte der obigen Dosis zu verwenden.

3. Als Analgetikum und Sedativum. „Hier ist die Anwendung von $^1/_6$—$^1/_4$—$^1/_2$ Ampulle ein- bis mehrmals täglich, je nach der Angewöhnung an Narkotika empfehlenswert, besonders wegen der schlafmachenden, beruhigenden und schmerzstillenden Wirkung und des Fehlens des Erbrechens".

Aufbewahrung: Sehr vorsichtig!

Darsteller: J. D. Riedel, A.-G., Berlin.

Literatur: Pharm. Centralh., Nr. 39. — Merkblatt der Firma Riedel. — Berliner klin. Wochenschr., 1905, S. 1629. — Über Skopolamin-Morphin-Narkosen, ausgeführt mit Skopolamin „Merck", besteht bereits eine ziemlich reichhaltige Literatur.

Sophol.

Zusammensetzung: Eine Verbindung der Formonukleïnsäure mit Silber.

Formel:
Darstellung: } Mitteilungen liegen bisher nicht vor.

Eigenschaften: Sophol wurde beschrieben als gelblichweißes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver mit einem Gehalt von 22% Silber. Das letztere befindet sich in dem Präparate in sogenannter maskierter Form, d. h. es kann durch die gewöhnlichen Reagenzien auf Silber erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden. Dagegen ist der Formaldehyd im Sophol nur locker gebunden und spaltet sich schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung ab. Die Lösungen sind daher kalt zu bereiten. Sie sind je nach der Konzentration gelb bis braun gefärbt, im durchfallenden Lichte völlig klar; im auffallenden Lichte zeigen konzentriertere Lösungen geringe Fluoreszenz.

Anwendung: Sophol war vorzugsweise für die Augenheilkunde bestimmt. v. Herff empfahl es besonders für die Behandlung der gonorrhoischen Ophthalmoblennorrhöe der Säuglinge. Er hebt vor allem die relative Reizlosigkeit des Sophols hervor im Vergleich mit ähnlichen Präparaten wie Protargol usw. — bei gleicher bakterizider Wirksamkeit.

Die Anwendung sollte in 3—5%iger Lösung erfolgen. Die Lösungen sollten durch Anreiben kalt und stets frisch bereitet werden und durften mit metallischen Gegenständen nicht in Berührung kommen.

Da sich das Mittel indes nicht als haltbar für längere Zeit erwies, wurde es bald wieder aus dem Handel zurückgezogen.

Aufbewahrung: Vorsichtig; vor Licht und Feuchtigkeit geschützt.

Darsteller: Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld.

Literatur: v. Herff, Münchener med. Wochenschr., 1906, 20. — Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm., 1906, S. 128.

Sulfopyrin.

S. die Originalarbeiten S. 66.

Tannisol.

Zusammensetzung: Ein Kondensationsprodukt aus Tannin und Formaldehyd.

Formel: Angeblich $\begin{matrix} C_{14}H_9O_9 \\ C_{14}H_9O_9 \end{matrix} \!> CH_2$ (?).

Darstellung: Nach Goubeau durch Erwärmen von Tannin mit überschüssiger 35%iger Formaldehydlösung im Dampfbad. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird völlig ausgetrocknet, fein gepulvert und so lange bei 40—50° erwärmt, bis der überschüssige Formaldehyd sich verflüchtigt hat.[1])

Eigenschaften: Rötlichbraunes Pulver ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Äther und schwach sauren Flüssigkeiten, löslich in Alkohol, verdünnten Ätzkali- und Alkalikarbonatlösungen und in Ammoniak. Aus den Lösungen fällt es beim Ansäuern als rötlichweißes Pulver wieder aus. Die braune Lösung von 0.01 g Tannisol in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen erst grün, dann blau; auf Zusatz von Weingeist tritt Blaufärbung ein, die später in Weinrot übergeht. Beim Übersättigen der schwefelsauren Lösung mit Natronlauge entsteht eine grasgrün gefärbte Flüssigkeit.

Anwendung: Innerlich in Dosen von 0.5 g als Darmadstringens; äußerlich als Desinfektionsmittel mit gleichzeitig adstringierenden Eigenschaften bei Ekzemen etc., auch gegen Schweißfuß.

Auch in der Veterinärpraxis soll Tannisol Anwendung finden, genau wie sein Vorbild Tannoform.

Darsteller: Wolfrum & Co., Augsburg.

Literatur: Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 237.

Theobromose.

Zusammensetzung: Theobromin-Lithium.

Formel: $C_7H_7N_4O_2Li$.

Darstellung: Nach Dumesnil wird ein Überschuß von Theobromin eingetragen in eine karbonatfreie Lösung von Lithiumhydroxyd; sodann filtriert man und dampft das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure ein. Der Verdampfungsrückstand wird schließlich im Vakuum getrocknet. Bei langsamer Verdampfung erhält man das Präparat in krystallinischer Form.

---

[1]) Das Verfahren ist der darstellenden Firma patentiert; die das Tannoform darstellende Firma Merck-Darmstadt hat dagegen Einspruch erhoben; die endgültige Entscheidung steht noch aus.

Eigenschaften: Theobromose wird beschrieben als feine, seidenglänzende Nädelchen, löslich in $^1/_2$ T. Wasser. Die wässerige Lösung trübt sich an der Luft infolge Aufnahme von Kohlensäure und dadurch bedingter Abscheidung von freiem Theobromin.

Der Lithiumgehalt wurde im Mittel zu 3.66—3.67% gefunden; für die Formel $C_7 H_7 N_4 O_2$ berechnen sich 3.77%.

Wird eine wässerige Lösung von Theobromose mit Salzsäure angesäuert, so fällt Theobromin aus und kann mittels der Murexidprobe identifiziert werden. In dem salzsauren Filtrat vom Theobromin entstehen nach dem Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit weiße Fällungen sowohl mit Natriumphosphat wie mit Ammoniumkarbonat. Eine Spur Theobromose färbt die Flamme karmoisinrot.

Anwendung: Als kräftiges Diuretikum, dessen Wirkung 3—4mal größer sein soll als die der gleichen Menge Theobromin.

Das Präparat befindet sich noch im Versuchsstadium; es stellt übrigens durchaus keine Neuheit dar, insofern ein Theobrominum-Lithium salicylicum ($C_7 H_7 N_4 O_2 Li + C_6 H_4 OH COO Li$)

bzw. Theobrominum-Lithium benzoicum ($C_7 H_7 N_4 O_2 + C_6 H_5 COO Li$)

bereits früher unter dem Namm Uropherin in die Therapie eingeführt, aber bald wieder verlassen worden waren.

Aufbewahrung: Vorsichtig; vor Licht, Luft und Feuchtigkeit geschützt.

Literatur: Presse méd., 1906, S. 205. — Journ. de pharm. et de chim., 1905, S. 326. — Bull. des sc. pharmacol., 1906, S. 143. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1996, S. 131.

Trypanrot.

Zusammensetzung: Natriumsalz der o-Benzidinmonosulfosäuredisazo-binaphthylamindisulfosäure.

Formel:

SO_3H

N—N N—N

NH_2 NH_2

SO_3Na SO_3Na SO_3Na SO_3Na

Darstellung: Durch Kombination von 1 Mol. tetrazotierter Benzidinmonosulfosäure mit 2 Mol. naphthylamindisulfosaurem Natrium (2 amido, 3.6 sulfo).

Eigenschaften: Rotbraunes Pulver ohne Geruch und Geschmack, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton und Alkohol. Essigsäure verändert die Farbe nicht, starke Mineralsäuren fällen bei genügendem Zusatz die freie Säure in Form blauer Flocken. Es steht chemisch dem Benzopurpurin B nahe.

Anwendung: Neuerdings haben Horan und Laboulay, ebenso Schoull und Vullier den Farbstoff bei Krebs versucht, aber nur vorübergehende Wirkungen erzielt; die beiden Letztgenannten wollen

dagegen Erfolge bei Lymphadenitis beobachtet haben. Wichtiger ist die Wirkung des Präparates auf Trypanosomen. Bereits früher hatten Laveran und Mesnil und dann Ehrlich und Sigha das Mittel gegen Trypanosomiasis versucht. Ehrlich und Sigha konnten feststellen, daß durch Injektionen mit Trypanrot Mäuse von der Infektion mit 4 bestimmten Arten Trypanosomen geheilt werden konnten. Das Mittel wirkte nicht abtötend auf die Parasiten, wie Versuche in vitro zeigten, vielmehr erfolgt die Vernichtung der Trypanosomen ausschließlich im Tierkörper unter Bedingungen, die in vitro nicht zu reproduzieren sind, und zwar ist anzunehmen, daß sich unter dem Einflusse des Farbstoffes, so lange letzterer nicht vollständig in den Geweben fixiert ist, im Organismus antiparasitäre Stoffe entwickeln, deren Existenz indes nur von kurzer Dauer ist, und die nicht mehr gebildet werden, sobald der Farbstoff einmal in den Organen deponiert ist.

Die Versuche mit dem Trypanrot sind noch nicht abgeschlossen; das Präparat wird auch noch nicht in den Handel gebracht.

Literatur: Journ. de Pharm. et de Chimie XXIV, 1. — Ehrlich u. Sigha, Berliner klin. Wochenschr., 1904, 13—14. — Ber. d. D. Pharm. Gesellsch., 1907, 2.

Vesipyrin.

Zusammensetzung: Acetylsalizylsäurephenylester.

Formel: $C_6H_4\langle{}^{OCOCH_3}_{COO.C_6H_5}$

Darstellung: Nach Angaben der Darsteller durch Acetylierung von Salol.

Eigenschaften: Weißes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt nach Angaben der darstellenden Fabrik bei 94—95°, nach Hofmann und Lüders bei 97°. Durch Kochen mit Alkalien wird es verseift; die Komponenten können in bekannter Weise nachgewiesen werden.

Anwendung: Als Antirheumatikum und Harndesinfiziens. Es soll in Dosen von 1 g 3mal tgl. weder übermäßige Schweißabsonderung hervorrufen, noch auch Karbolharn. Nach Hofmann und Lüders ist das Vesipyrin als „entgiftetes Salol" anzusehen, insofern durch die Essigsäurekomponente die Karbolwirkung kompensiert werden soll.

Darsteller: Chem. Werke Reiherstieg G. m. b. H., Hamburg.

Literatur: Therapie der Gegenwart, 1906, 2. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 17. — Zernik, Apotheker-Zeitung, 1907, 16.

Viscolan.

Zusammensetzung: Salbengrundlage, bestehend aus einer Mischung von gereinigtem Viscin mit Lanolin etc.

Darstellung: 60 g reines Viscin aus der Mistelrinde werden nach D. R.-P. 169491 mit 40 g Adeps Lanae behandelt, wodurch das Eintrocknen verhindert wird. Es resultiert eine gelblichgrüne, zähe und klebrige, dabei aber geschmeidige Masse von fadem, aber nicht unangenehmem Geruch. Sie ist neutral, wird nicht ranzig und läßt sich mit Wasser und medikamentösen Zusätzen mischen.

Anwendung: Empfohlen als leicht haftende Salbengrundlage, die von kaltem Wasser nicht angegriffen wird, sich aber ohne Zuhilfenahme von Benzin in warmem Wasser leicht abhebt.

Darsteller: Chem. Werke von Dr. Loebell, Mügeln b. Dresden.

Literatur: Klug, Deutsche med. Wochenschr., 1906, S. 2071. — Patentschriften 169491 bzw. 175383.

Im Institut ausgeführte Untersuchungen neuerer Arzneimittel.

1. Alypin.[1])

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Alypin (α-privativum und λύπη Schmerz) haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.-Elberfeld im Sommer 1905 ein neues Lokalanästhetikum in den Handel gebracht.

Das Alypin steht seiner chemischen Zusammensetzung nach in engsten Beziehungen zu dem ein Jahr früher von Frankreich aus in die Therapie eingeführten Stovain von Fourneau, das im III. Band der „Arbeiten aus dem Pharm. Institut", S. 154 eingehend beschrieben wurde.

Der Zusammenhang zwischen dem Stovain und dem Alypin ergibt sich aus den nachstehenden Formeln:

$$\begin{array}{c} N(CH_3)_2 . HCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_2H_5 . C . O . CO C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} N(CH_3)_2 . HCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_2H_5 . C . O . CO C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{array}$$

Stovain. Alypin.

Leitet man das Alypin ab vom Propanol 2, dem Isopropylalkohol,

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

so ist es zu bezeichnen als Monochlorhydrat des Benzoyl-1.3.Tetramethyldiamino.2.äthylisopropylalkohols.

Ebensogut kann es aber als ein Derivat des tertiären Amylalkohols

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5—C—OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

angesehen werden.

Von seiten der Fabrik wird das Alypin als Glyzerinabkömmling bezeichnet.

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1905, Nr. 74.

Dies folgt aus seiner Darstellung.

Glyzerin geht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff über in α-Dichlorhydrin, und dies durch Oxydation mit Chromsäuremischung in symmetrisches Dichloraceton:

$$\begin{array}{c} CH_2\,OH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH \\ \text{Glyzerin.} \end{array} \xrightarrow{2\,HCl} \begin{array}{c} CH_2\,Cl \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,Cl \\ \alpha\text{-Dichlorhydrin.} \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{c} CH_2\,Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\,Cl \\ \text{symm. Dichloraceton.} \end{array}$$

Läßt man nun auf dieses symmetrische Dichloraceton nach D. R.-P. 168491 vom 27. Januar 1905 Magnesiumbromäthyl einwirken, so entsteht intermediär das Anlagerungsprodukt

$$\begin{array}{c} CH_2\,Cl \\ | \\ C_2H_5\,.\,C\,.\,O\,.\,Mg\,Br \\ | \\ CH_2\,Cl. \end{array}$$

Durch Behandeln mit Wasser oder mit verdünnten Säuren bildet sich daraus das symmetrische β-Äthyldichlorhydrin

$$\begin{array}{c} CH_2\,Cl \\ | \\ C_2H_5\,.\,C\,.\,OH \\ | \\ CH_2\,Cl. \end{array}$$

Bei der Umsetzung mit Dimethylamin entsteht aus diesem der 1.3. Tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohol, der durch Benzoylierung in die entsprechende Benzoylverbindung, das Alypin, übergeht:

$$\xrightarrow{HN(CH_3)_2} \begin{array}{c} CH_2\,N(CH_3)_2 \\ | \\ C_2H_5\,.\,C\,.\,OH \\ | \\ CH_2\,N(CH_3)_2 \end{array} \xrightarrow{C_6H_5\,COCl} \begin{array}{c} CH_2\,N(CH_3)_2 \\ | \\ C_2H_5\,.\,C\,.\,O\,.\,COC_6H_5 \\ | \\ CH_2N(CH_3)_2\,.\,HCl. \end{array}$$

Über das so erhaltene Präparat wird in dem Prospekt der Farbenfabriken folgendes angegeben:

„Ein weißes, in Wasser außerordentlich leicht, aber auch in Alkohol gut lösliches Krystallpulver, das (bei 100° getrocknet) bei 169° schmilzt. Die Lösungen des Alypins reagieren neutral und lassen sich durch 5 bis 10 Minuten währendes Aufkochen sterilisieren. In wässeriger Lösung wird Alypin durch alle Alkaloidreagentien und durch Jodkalium gefällt."

Über die Wirkung des Alypins liegen bereits zahlreiche Arbeiten vor, die sich überwiegend günstig über das Präparat aussprechen.

Als besondere Vorzüge des Alypins vor dem Kokain werden nachstehende Punkte hervorgehoben:

Es ist 2—3mal weniger giftig als Kokain; seine Lösungen lassen sich durch 5—10 Minuten langes Kochen sterilisieren, ohne Zersetzung zu erleiden; die 2—4%igen Lösungen sind haltbar, verdünntere können allerdings mit der Zeit schimmelig werden; es ruft keine Mydriasis

hervor, auch nicht als Nachwirkung, ebenso keine Akkommodationsstörungen und keine Erhöhung des intraokulären Druckes.

Weiter wird als für viele Fälle vorteilhaft hervorgehoben, daß Alypin nicht wie Kokain eine Ischämie hervorruft, sondern im Gegenteil eine leichte Gefäßerweiterung.

Die Vorzüge des Alypins gegenüber dem Stovain bestehen nach Impens (Deutsche med. Wochenschr., 1905, 29) darin, daß es völlig neutrale Reaktion besitzt (Stovain reagiert sauer), weiter, daß die freie Alypinbase in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist und deshalb durch schwache Alkalilösungen und auch durch den alkalischen Zellsaft im Organismus nicht ausgefällt wird, und endlich darin, daß sich Alypinlösungen mit Nebennierenpräparaten kombinieren lassen, ohne daß deren Wirkung, wie beim Stovain, beeinträchtigt wird.

An Nebenwirkungen beobachtete Braun (Deutsche med. Wochenschr., 1905, 42) bei Alypin ausgesprochene Reizwirkung im Augenblick der Applikation, ebenso Gangrän bei endermatischer Injektion einer 5%igen Lösung.

Die Indikationen und die Dosierung des Alypins sind im allgemeinen ungefähr die gleichen wie die des Kokains.

Im Handel befindet sich seit Beginn dieses Jahres außer dem eigentlichen Alypin, dem salzsauren Salz, noch das Nitrat, Alypinum nitricum, das eine gleichzeitige Anwendung von Alypin und Argentum nitricum ermöglichen soll. (Lohnstein, Deutsche med. Wochenschr., 1906, 13.) Pharmazeutisch-chemische Notizen liegen über dieses Präparat bisher nicht vor.

Die diesseitige Untersuchung des Alypins ergab folgendes:

Das einer unverletzten Originalpackung entnommene Präparat stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar. Es löst sich leicht in Wasser, ebenso in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, nur wenig aber in Äther. Die wässerige Lösung reagiert neutral; sie ruft auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Durch Aufkochen wird sie nicht verändert.

Als Nachteil des Alypins muß seine Hygroskopizität bezeichnet werden. Durch Trocknen bei 100° wurde in dem vorliegenden Präparat ein Feuchtigkeitsgehalt von 1.48% ermittelt. Das getrocknete Alypin nahm beim Stehen an der Luft im offenen Wägegläschen während der Nacht fast 11% an Gewicht zu, ohne sich im übrigen äußerlich verändert zu haben. Für die Rezeptur ist diese Eigenschaft des Mittels natürlich nicht gleichgültig. Das Alypinnitrat besitzt, wie weiter unten gezeigt wird, diese Hygroskopizität nicht.

Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Alypins liegt bei 169°.

Die gewöhnlichen Alkaloidreagentien erzeugen in der wässerigen 1%igen Lösung des Alypins Fällungen.

Beim Erwärmen des Alypins mit alkoholischer Kalilauge wird ebensowenig wie beim Stovain die Benzoylgruppe abgespalten, was bekanntlich beim Kokain der Fall ist. Dagegen tritt diese Verseifung leicht ein mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme. Kalte konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen Alypin farblos. Ein Gemisch gleicher Teile

Alypin und Kalomel schwärzt sich allmählich beim Befeuchten mit verdünntem Weingeist.

Eine Chlorbestimmung im Alypinchlorhydrat ergab: 11.41% Cl.
Ber. f. $C_{16}H_{26}N_2O_2 . HCl$: 11.26% Cl.

Im Gange der modifizierten toxikologischen Analyse nach Stas-Otto läßt sich das Alypin der alkalischen Lösung mit Äther entziehen. Die beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende freie Base stellt ein farbloses, stark alkalisch reagierendes Öl dar, das sich in Wasser etwas löst und ihm alkalische Reaktion verleiht.

Das Alypinum nitricum stellt gleichfalls ein weißes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser leicht zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit löslich ist; es löst sich ferner leicht in Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, schwer in Äther. Es teilt mit dem salzsauren Salz alle Identitätsreaktionen.

Nach dem Trocknen bei 100° hatte es an Gewicht nicht abgenommen. Schmp. 159°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 12.29% N.
Ber. f. $C_{16}H_{26}N_2O_2 . NO_3H$: 12.34% N.

Einige charakteristische Reaktionen, durch die sich das Alypin von Kokain und Stovain unterscheidet, ergeben sich aus der Zusammenstellung S. 36.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen wird für die eventuelle Aufnahme ins Arzneibuch folgende Fassung vorgeschlagen:

Benzoyltetramethyldiaminoäthylpropanolum hydrochloricum — Alypin.

Weißes krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Chloroform, schwer löslich in Äther. Das bei 100° getrocknete Präparat schmilzt bei 169°. Die wässerige Lösung reagiert neutral; sie besitzt einen bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor.

In der wässerigen Lösung (1 + 99) ruft Jodkaliumlösung einen weißen, Kaliumdichromatlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Salzsäure verschwindet, Kaliumpermanganatlösung ebenso eine violette krystallinische Fällung, die sich bald unter Abscheidung von Braunstein zersetzt.

In der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ruft Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag hervor.

Wird 0.1 g Alypin mit 1 ccm Schwefelsäure 5 Minuten lang auf etwa 100° erwärmt, so macht sich, nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoësäureäthylester bemerkbar, und es findet beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, die beim Hinzufügen von 2 ccm Weingeist wieder verschwinden.

Bei 100° soll das Alypin einen Gewichtsverlust von nicht mehr als 1.5% erleiden und nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Vorsichtig und vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren!

	Kokain	Stovain	Alypin
1. Je 1 ccm der 1%igen wässerigen Lösung versetzt mit je 10 Tropfen: *a)* Quecksilberchloridlösung (5%):	Starke weiße Trübung, später weißer Niederschlag.	Starke weiße Trübung; nach einiger Zeit klärt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung öliger Tröpfchen am Boden des Gefäßes.	Starker weißer Niederschlag.
b) Kaliumquecksilberjodidlösung:	Gelbliche Trübung bzw. Niederschlag, sonst wie bei *a.*	Gelbliche Trübung bzw. Niederschlag, sonst wie bei *a.*	Starker gelblicher Niederschlag.
c) Jodkaliumlösung (10%):	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	Starker weißer Niederschlag.
d) Gesättigte Natriumbikarbonatlösung:	Allmähliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages.	Starke weiße Trübung.	Keine Veränderung.
2. 0.1 g Substanz in 5 ccm Wasser gelöst und mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 + 99) versetzt:	Violetter krystallinischer Niederschlag; die Flüssigkeit ist noch nach 3/4 Stunden unverändert violett gefärbt.	Die Flüssigkeit bleibt klar; nach 3/4 Stunden völlige Entfärbung unter Abscheidung von Braunstein.	Violetter krystallinischer Niederschlag, der sich bald unter Abscheidung von Braunstein zersetzt.
3. 5 ccm d. 1%igen wässerigen Lösung werden versetzt: *a)* Mit 5 Tropfen Chromsäurelösung (3%):	Auf Zusatz jedes Tropfen entsteht ein gelber Niederschlag, der sich beim Umschütteln der Mischung wieder löst, aber auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure erneut ausscheidet.	Der bei jedesmaligem Chromsäurezusatz vorübergehend auftretende Niederschlag bleibt auch nach Hinzufügen von 1 ccm Salzsäure dauernd gelöst.	Keine Veränderung.
b) Mit 5 Tropfen Kaliumdichromatlösung (5%):	Keine Veränderung; auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure entsteht ein gelber Niederschlag.	Keine Veränderung.	Gelber krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von 1 ccm Salzsäure verschwindet.

Benzoyltetramethyldiaminoäthylpropanolum nitricum — Alypinum nitricum.

Weißes krystallinisches Pulver vom Schmp. 159°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther. Die wässerige

Lösung reagiert neutral; sie besitzt einen bitteren Geschmack und erzeugt auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit.

In der wässerigen Lösung (1 + 99) ruft Jodkaliumlösung einen weißen, Kaliumdichromatlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Salzsäure verschwindet, ebenso Kaliumpermanganatlösung eine violette krystallinische Fällung, die sich bald unter Abscheidung von Braunstein zersetzt.

Löst man 0.05 g Alypinnitrat in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und überschichtet die farblose Lösung mit gesättiger Ferrosulfatlösung, so tritt an der Berührungszone ein violettbrauner Ring auf.

In der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des Alypinnitrats soll Silbernitratlösung eine Trübung nicht hervorrufen.

Bei 100° soll Alypinnitrat einen Gewichtsverlust nicht erleiden und nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren!

Literatur über Alypin bis 1. September 1906: Impens, Deutsche med. Wochenschr., 1905, Nr. 29; Archiv f. d. ges. Physiologie, 1905, Bd. 110, Heft 1 und 2. — Seifert, Deutsche med. Wochenschr., 1905, Nr. 34. — Seeligsohn, Deutsche med. Wochenschr., 1905, Nr. 35. — Stotzer, Deutsche med. Wochenschr., 1905, Nr. 36; Inaugural-Dissertation, Bern 1905. — Weil, Allgem. med. Zentral-Ztg., 1905, Nr. 36. — v. Sicherer, Ophthalmolog. Klinik, 1905, Nr. 16. — Gebb, Inaugural-Dissertation, Gießen 1905. — Jacobsohn, Wochenschr. f. Therapie u. Hygiene des Auges, 1905, Nr. 52. — Sternberg, Ärztl. Rundschau, 1905, Nr. 38. — Neustätter, Münchener med. Wochenschr., 1905, Nr. 42. — Köllner, Berliner klin. Wochenschr., 1905, Nr. 43. — Braun, Deutsche med. Wochenschr., 1905, Nr. 42. — Hummelsheim, Arch. f. Augenheilkunde, 1905, Bd. 53, Nr. 1. — Peckert, Deutsche zahnärztl. Wochenschr., 1905, Nr. 43. — Lucke, Monatschr. f. Harnkrankheiten u. sexuelle Hygiene, 1905, H. 10. — Ohm, Wochenschr. f. Therapie u. Hygiene des Auges, 1905, Nr. 6. — Stephenson, The Ophthalmoscope, London 1905, Vol. III, Nr. 11. — Joseph u. Kraus, Deutsche med. Wochenschr., 1905, Nr. 49. — Königshöfer, ibid. 1905, Nr. 50. — Steindorff, Die ärztl. Praxis, 1905, Nr. 24. — Lohnstein, Allgem. med. Zentral-Ztg., 1905, Nr. 47. — Finder, Berliner klin. Wochenschr., 1906, Nr. 5. — Landolt, Wochenschr. f. Therapie u. Hygiene des Auges, 1906, Nr. 16. — Wibo, Société belge d'Ophthalmologie, Séance du 26 novembre 1906; Journal médical de Bruxelles, 1906, Nr. 4; Presse médicale Belge, 1905, Nr. 50. — Camus, L'Odontologie, Paris 1906, Nr. 2. — Fischer, Gyógyászat, 1906, Nr. 7. — Maynard, Indian medical Gazette, 1906, Vol. XLI, Nr. 2. — Kauffmann, Ärztl. Rundschau, 1906, Nr. 9. — Shulebin, Russki Wratsch, 1906, Nr. 4. — Darier, La Clinique Ophthalmologique, 1906, Nr. 4. — Best, Med. Woche, 1906, Nr. 10. — Cisler, Časopis lékařů Českých, 1906, Nr. 4 u. 5. — Tausk, Allgem. Wiener med. Ztg., 1906, Nr. 12. — Lohnstein, Deutsche med. Wochenschr., 1906, Nr. 13. — Laporta, Bulletin de la Société belge de Stomatologie, 1906, Nr. 1. — Dehogues, L'Odontologie, 1906, Nr. 5. — Baumgarten, Budapesti Orvosi Ujsag (Beilage), 1906, Nr. 11. — Truc, Revue Générale d'Ophthalmologie, 1906, Nr. 3. — Cieszynski, Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilkunde, 1906, Nr. 4. — Quintin, Le Progrès médical Belge, 1906, Nr. 8. — Sendral, Revue de Thérapeutique Médico-Chirurgicale, 1906, Nr. 9. — Kirchner, Ophthalmol. Klinik, 1906, Nr. 7. — Féré, Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de la Société de Biologie, 1906, Nr. 13. — Gebele, Münchener med. Wochenschr., 1906, Nr. 22. — Castresana, El siglo Medico, 1906, Nr. 2, 730. — Anten, Le Scalpel, Liège 1906, Nr. 50. — Koll, Zeitschr. f. ärztl. Fortbildung, 1906, Nr. 6. — Dold, Württemberg. ärztl. Korrespondenzblatt, 1906, Nr. 26. — Massi, Bollettino dell' Ospedale Oftalmico della Provincia di Roma, Anno IV, 1906, Nr. 1, 2 u. 3. — Borszéky, Orvosi Hetilap, 1906, Nr. 25. — Gilles, Zahnärztl. Rundschau, 1906, Nr. 22 u. 23. — Rölig, Ärztl. Rundschau, 1906, Nr. 27. — Ruprecht, Monatsschr. f. Ohrenheilkunde etc., 1906, H. 6. — Mahler, Deutsche zahnärztl. Zeitung, 1906, Nr. 127. — Kraus,

Münchener med. Wochenschr., 1906, Nr. 29. — Jurnet, Archivos de Rinologia, Laringologia y Otologia, 1906, Nr. 141.

2. Aspirophen.[1])

Von F. Zernik.

Aspirophen nennt die chemische Fabrik Falkenberg, Falkenberg-Grünau, ein neues Antipyreticum und Analgeticum.

Nach ihren Angaben ist das Präparat acetylsalizylsaures Amidoacetparaphenetidin.

Beide Komponenten stellen an sich keine therapeutischen Neuheiten vor.

Das Amidoacetparaphenetidin OC_2H_5 [Benzolring] $NH.COCH_2NH_2$

wurde unter dem Namen „Phenokoll" im Jahre 1891 von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in den Arzneischatz eingeführt. Man wollte damals ein Präparat schaffen, das dem Phenacetin in seiner Wirkung gleichkam, dabei aber erhöhte Wasserlöslichkeit besaß. Dies bewirkte man durch Einführung einer salzbildenden Amidogruppe in den Acetylrest des Phenacetins, indem man — der Phenacetindarstellung analog — p-Phenetidin mit Amidoessigsäure (Glykokoll) kondensierte. Im Handel findet sich Phenokoll in Form seiner wasserlöslichen Salze, des Hydrochlorids und Acetats; ein drittes Salz, Phenocollum salicylicum, Salocoll, löst sich dagegen kaum in Wasser.

Alle drei Präparate besitzen antipyretische, analgetische und auch antiseptische Wirkungen.

Die Acetylsalizylsäure andrerseits wurde unter dem Namen „Aspirin" im Jahre 1899 von den Elberfelder Farbenfabriken zuerst in den Handel gebracht. In ihr ist das phenolische Hydroxyl der Salizylsäure durch die Acetylgruppe ersetzt, und sie besitzt kaum noch die unangenehmen Nebenwirkungen der Salizylsäure, „deren Wirkungsweise etwas Brutales an sich hat, was sich schon in der starken Schweißtreibung, Ätzung der Schleimhäute, Erzeugung von Schwindel und Ohrensausen etc. äußert". (Aspirophen-Prospekt).

In dem Aspirophen soll nun eine Verbindung vorliegen, die „die kräftig antirheumatischen Wirkungen eines entgifteten Salizyls mit den analgetischen der Phenacetinreihe verbindet".

„Diese Verbindung erhält man," besagt der Prospekt weiter, „wenn man von einem Abkömmling des Phenacetins, einem Amidophenacetin ausgeht, welches sich in glatter Reaktion nach einem von uns zum Patent angemeldeten Verfahren mit der Acetylsalizylsäure (= Aspirin) vereinen läßt. Die so erhaltene Verbindung, der wir den geschützten Namen „Aspirophen" zugelegt haben, ist nicht etwa ein

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 102/3.

pures Gemisch, sondern eine einheitliche chemische Verbindung, die andrerseits wiederum die Bedingung erfüllt, im Organismus in ihre wirksamen Komponenten spaltbar zu sein.

Aspirophen wird „erhalten durch Vereinigung von Acetylsalizylsäure (= Aspirin) mit Amido-acet-para-Phenetidin (= Amidophenacetin) in molekularem Verhältnis. Die chemische Formel ist

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COOCH_3\\COOH.NH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5.\end{matrix}$$

Der Körper stellt ein fein krystallinisches Pulver vom Schmp. 200° dar, ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger, aber hinreichend löslich."

Soweit der Prospekt der Fabrik.

Die therapeutische Wirksamkeit des Aspirophens ist von Fackelmann (Allg. Med. Zentralztg., 1906, 35) günstig beurteilt worden. Er gab täglich 5—8mal 1 g, bei Kindern etwa die Hälfte.

Die Fabrik bezeichnet als Dosis bei Rheumatismus, Ischias, Influenza, Neuralgie, Gicht 1 g 2—5mal täglich, bei Migräne 1—2mal 1 g, Kindern Dosen von 0.5 g.

Das Präparat selbst ist in der „Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.", 1906, S. 226 eingehender beschrieben worden.

Die dort verzeichneten, auf „direkten Mitteilungen der Darstellerin" beruhenden Angaben decken sich mit den oben bereits mitgeteilten; sie werden ergänzt durch folgende, den Nachweis der Komponenten bezweckende Identitätsreaktionen:

„Kocht man eine Probe des Präparates mit Kalium- oder Natriumkarbonatlösung und neutralisiert mit einer Säure, so ruft verdünnte Ferrichloridlösung die bekannte violette Salizylsäurefarbenreaktion hervor.

Wird eine kleine Menge Aspirophen, etwa 1 g, mit 10%iger Kali- oder Natronlauge erhitzt und nötigenfalls filtriert, so enthält das Filtrat die Natrium- bzw. Kaliumsalze der Essigsäure und Salizylsäure. Zu ihrem Nachweis konzentriert man die Flüssigkeit durch Eindampfen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und filtriert die ausgeschiedene Salizylsäure ab, die alsdann durch Ferrichlorid weiter identifiziert wird. Das Filtrat davon entwickelt, mit Weingeist und Schwefelsäure erhitzt, den Geruch nach Essigester."

Eine Fußnote der Redaktion besagt indes:

„Wir konnten an einem uns liebenswürdigerweise überlassenen Muster diese Angaben leider nicht bestätigen. Nach unseren Versuchen ist Aspirophen in kaltem Wasser sehr schwer und auch in heißem Wasser erst nach längerer Einwirkung löslich. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus. Es ist jedoch nicht unmöglich, daß das uns vorliegende Präparat nicht völlig acetylierte Salizylsäure enthielt. Es gab mit verdünnter Ferrichloridlösung die charakteristische, tief violettblaue Farbenreaktion der Salizylsäure. Beim Schütteln mit Weingeist oder Chloroform ließ sich ihm Salizylsäure entziehen."

Das zur diesseitigen Untersuchung vorliegende Präparat war dem Pharmazeutischen Institut auf Ansuchen seitens der darstellenden Fabrik

in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden. Mitteilungen über Darstellung wurden nicht gegeben, „da noch keine Patenterteilung erfolgte“.

Das Aspirophen stellt ein weißes, feines Pulver dar von säuerlichem Geschmacke und eigenartigem, an Salizylsäure erinnerndem, zum Niesen reizendem Geruche. Mit Ferrichloridlösung färbte es sich violett. Es begann bei ca. 120° sich zu zersetzen und war bei etwa 160° völlig geschmolzen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, begann es bei etwa 140° sich zu verändern und war bei 175° geschmolzen, nach abermaligem Umkrystallisieren bei 184°.

Beim Trocknen des Aspirophens bei 105° entwichen stechend riechende Dämpfe, die sich auf einem Uhrglase in Gestalt nadeliger Krystalle vom Schmp. 157° verdichteten und sich mit Eisenchloridlösung violett färbten.

Alles dies bestätigte, daß das Präparat tatsächlich freie Salizylsäure enthielt.

Um diese zu isolieren, wurden 5 g Aspirophen dreimal mit je 50 g Äther in der Kälte je 10 Minuten lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die vereinigten ätherischen Filtrate hinterließen beim Abdestillieren des Äthers einen krystallinischen Rückstand im Gewicht von 1.9 g. Dieser Rückstand bestand zum größten Teil aus reiner Salizylsäure, nebenher enthielt er noch geringe Mengen der später beschriebenen Phenokollverbindung, wie sich aus dem positiven Ausfall der Indophenolreaktion ergab. Auch durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rückstandes mit Sodalösung und darauffolgendes Ausfällen mit Schwefelsäure ließ sich die Salizylsäure von jener Beimengung nicht völlig befreien, ebensowenig durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Sie schmolz indes bei 157° und gab mit einem Acidum salicylicum D. A. B. IV keine Schmelzpunktsdepression. Die Identität mit Salizylsäure steht also zweifellos fest. Essigsäure enthielt der Rückstand nur in minimalen, eben nachweisbaren Mengen.

Salocoll (salizylsaures Phenokoll; s. o.) gibt, wie nebenbei erwähnt sei, an kalten Äther nur Spuren ab.

Der vom Äther ungelöst gebliebene Anteil des Aspirophens färbte sich mit Ferrichloridlösung noch violett. Nach dem Umkrystallisieren erst aus Alkohol, dann aus viel siedendem Wasser (1:150) wurde indes ein in feinen Nadeln krystallisierender Körper erhalten, der mit Eisenchloridlösung nicht mehr reagierte und bei 205° schmolz.

Als er nach der oben wiedergegebenen Weise auf seine Komponenten untersucht wurde, ergab sich zwar die Anwesenheit von Phenokoll (Schmelzpunkt wasserfrei 100.5°) und Essigsäure, dagegen war Salizylsäure nicht nachzuweisen.

Die Elementaranalyse bewies, daß hier ein Monoacetylphenokoll

OC_2H_5

$NH.COCH_2NH.COCH_3$

vorlag:

0.1160 g ergaben 12.2 ccm N bei 16° und 748 mm.
Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$: 11.87% N.
Gefunden: 12.08% N.

In Äther löste sich die Verbindung in geringem Maße, dies im Verein mit seiner Schwerlöslichkeit im Wasser erklärt den oben erwähnten Befund.

Zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse wurde das ursprüngliche Aspirophen gleichfalls der Analyse unterworfen. Es lieferten dabei 0.2262 g Aspirophen bei 19° und 754 mm 14.8 ccm N, entsprechend 7.46% N bzw. 62.83% Acetylphenokoll.

Der bei der Behandlung mit Äther erhaltene, im wesentlichen aus freier Salizylsäure bestehende Rückstand betrug rund 38%.

Das Molekulargewicht der Salizylsäure (138.1) verhält sich zu dem des Monoacetylphenokolls (374.3) wie 36.9 zu 63.1.

Aus dem Befunde der Untersuchung ergibt sich also:

1. Aspirophen ist nicht acetylsalizylsaures Amidophenacetin vom Schmp. 200°.

2. Aspirophen ist überhaupt keine einheitliche chemische Verbindung, sondern vielmehr ein Gemisch aus molekularen Mengen freier Salizylsäure und Monoacetylphenokoll (Schmp. 205°).

---

3. Über Salizylsäurederivate mit besonderer Berücksichtigung des Benzosalins.[1])

Von **F. Zernik**.

Die bekannten, so außerordentlich wertvollen therapeutischen Eigenschaften der Salizylsäure und ihrer Salze werden beeinträchtigt durch ihre unangenehmen Nebenwirkungen, wie Ohrensausen, Schwindel etc., und namentlich auch Verdauungsstörungen, die zurückzuführen sind auf die Ätzwirkung der eventuell durch die Magensalzsäure aus ihren Salzen abgeschiedenen Salizylsäure auf die Magenschleimhaut.

Man war daher schon frühzeitig darauf bedacht, die Salizylsäure in Verbindungen überzuführen, die im Organismus nur allmählich zersetzt werden und frei von jenen Nachteilen sind.

Diese Präparate lassen sich in zwei große Gruppen einteilen, je nachdem in der Salizylsäure das H-Atom der Karboxyl- oder der Hydroxylgruppe mit einem zweiten Körper in Reaktion trat.

Zur ersten Gruppe gehören einerseits die Ester der Salizylsäure mit Phenolen; ihr Typus ist das Salol, das Phenylum salicylicum des D. A. B. IV:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COO.C_6H_5}.$$

Es passiert den Magen unzersetzt und wird erst im Darme in Salizylsäure und Phenol gespalten. Immerhin kann das abgespaltene Phenol unter Umständen zu Vergiftungserscheinungen Anlaß geben. Speziell diesem letzteren Übelstande will abhelfen das im verflossenen Jahre gleichfalls neu eingeführte Vesipyrin, ein acetyliertes Salol:

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 90.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCOCH_3\\ \diagdown COO.C_6H_5.\end{matrix}$$

Dieses Präparat zerfällt im Darme in Salizylsäure, Phenol und Essigsäure, und die letztere soll nach Hoffmann und Lüders[1]) die Wirkung des gleichzeitig freiwerdenden Phenols vollständig kompensieren.

Von den zahlreichen ebenfalls hierher gehörigen Verbindungen sei nur noch erwähnt das Salophen

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COO.C_6H_4NH.COCH_3,\end{matrix}$$

ein Salol, in dem an Stelle der Phenolkomponente der Acetparamidophenolrest getreten ist, der nicht antiseptisch, sondern antipyretisch wirkt.

Weiter gehören zu der ersten Gruppe die Ester der Salizylsäure mit Alkoholen. Es sind dies zumeist Flüssigkeiten, und sie finden vorzugsweise äußerliche Anwendung; innerlich können sie ihres brennenden Geschmackes halber nur in Kapseln gegeben werden.

Hier ist zu nennen der Salizylsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COO.CH_3,\end{matrix}$$

der Hauptbestandteil des Gaultheriaöles; der Äthylester ist unter dem Namen Sal-Ethyl in Amerika gebräuchlich; als Amylenol wird in Frankreich der Salizylsäureamylester neuerdings empfohlen. Nur zu äußerlichem Gebrauch bestimmt ist das Mesotan, Salizylsäuremethoxysalizylester

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COO.CH_2OCH_3,\end{matrix}$$

ebenso Salit, ein Gemisch von Salizylsäureestern von Alkoholen der Borneolreihe; auch innerliche Verwendung findet das Salimenthol, Salizylsäurementhylester.

Ein fester Körper ist dagegen das Glykosal, Salizylsäuremonoglyzerinester,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown COO.C_3H_5(OH)_2;\end{matrix}$$

es hat innerlich und äußerlich vielfache Anwendung gefunden; auch bei diesem Präparate macht sich indes ein brennender Geschmack geltend.

Die zweite Hauptgruppe umfaßt diejenigen Salizylsäurederivate, in denen das H-Atom der Hydroxylgruppe substituiert ist.

Der Hauptvertreter dieser Gruppe ist die Acetylsalizylsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O.COCH_3\\ \diagdown COOH,\end{matrix}$$

die zuerst im Jahre 1899 unter dem Namen Aspirin in die Therapie eingeführt wurde und seitdem neben dem Natriumsalizylat das wohl meist angewandte von allen Salizylpräparaten geworden ist. An neueren Mitteln aus dieser Gruppe seien noch erwähnt das nur zu äußerlichem Gebrauch bestimmte Salen, ein Gemisch gleicher Moleküle von Äthyl- und Methylglykolsäureester der Salizylsäure,

[1]) Therap. d. Gegenw., 1906, 2.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOCH_2COOC_2H_5\\COOH\end{array}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOCH_2COOCH_3\\COOH,\end{array}\right.$$

ferner Indoform, als Salizylsäuremethylenacetat bezeichnet und gewonnen durch Einwirkung von Formaldehyd auf Acetylsalizylsäure.

Eine Kombination beider Gruppen liegt vor in dem oben erwähnten Vesipyrin, ferner in dem Acetylsalizylsäuremethylester,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O.COCH_3\\COOCH_3\end{array}\right.$$

in Frankreich als Methyl-Rodin im Gebrauch. Während Acetylsalizylsäure bereits im Magen eine wenn auch nur relativ geringe Spaltung erleidet, die zu Reizwirkungen Veranlassung geben kann, wird dem Methyl-Rodin nachgerühmt, daß die Spaltung unter allen Umständen erst im Darm erfolgt, und daß das Präparat auch von Personen mit sehr geschwächter Verdauung vertragen wird.

Ein dem eben genannten ganz analoges Präparat ist das Benzosalin, der Benzoylsalizylsäuremethylester,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}O.COC_6H_5\\COOCH_3,\end{array}\right.$$

in welchem also an Stelle des Essigsäureresters der Benzoylrest sich befindet.

Benzosalin wurde zu Beginn dieses Jahres von der Chemischen Fabrik Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, in den Handel gebracht.

Untersuchungen von v. Bültzingslöwen und Bergell[1]) ergaben, daß im menschlichen Magen der Benzoylsalizylsäuremethylester unangegriffen bleibt. Erst im Darm wird er gespalten, indes langsamer als Acetylsalizylsäure. Nebenwirkungen wurden trotz großer Dosen nicht beobachtet.

Infolge dieser langsamen Spaltbarkeit im Darm soll Benzosalin vorzugsweise als Darmdesinfiziens zur Anwendung gelangen, sodann, wie andere Salizylpräparate natürlich auch als Antirheumatikum und bei serösen Gelenkentzündungen. Die Einzelgabe beträgt 0.5—1 g, die Tagesgabe 3—4 g.

Die genannten Autoren haben mit dem Präparate günstige Erfolge erzielt; weitere klinische Beobachtungen liegen bisher nicht vor.

Die dem Benzosalin zugrunde liegende, bisher noch nicht bekannte Benzoylsalizylsäure wird nach D. R.-P. 169 247 vom 27. Januar 1905 in der Weise dargestellt, daß man Dinatriumsalizylat mit der molekularen Menge oder einem geringen Überschuß von durch Benzin, Äther oder dergleichen verdünntem Benzoylchlorid behandelt und aus dem erhaltenen benzoylsalizylsauren Natrium die freie Säure zweckmäßig mit Essigsäure abscheidet. Sie schmilzt bei 132° und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer in heißem, leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, nicht aber in Benzin. Sie gibt in wässerig-weingeistiger Lösung keine Salizylsäurereaktion, wird aber beim Kochen mit Alkalien leicht in Salizylsäure und Benzoësäure gespalten.

Die Benzoylsalizylsäure wird dann in der üblichen Weise in den Methylester, das Benzosalin, übergeführt.

---

[1]) Med. Klinik, 1906, 6.

Das zur Untersuchung vorliegende Präparat war dem Pharmazeutischen Institut seitens der darstellenden Firma in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden.

Benzosalin stellt weiße, schwach aromatisch riechende und schmeckende Krystalle dar vom Schmp. 84—85°. (v. Bültzingslöwen und Bergell [a. a. O.] geben den Schmp. 82° an, die Fabrik 85°.) Es ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser; in heißem Wasser schmilzt es und löst sich darin nur wenig. Alkohol löst es etwa im Verhältnis 1:35; leicht löslich ist es in Chloroform, Benzol und — etwas schwerer — auch in Äther.

Die heiße alkoholische Lösung besitzt einen stechend-kratzenden Geschmack; ihre Reaktion ist neutral. Durch Silbernitrat wurde sie nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nur opalisierend getrübt. Zugabe eines Tropfens Eisenchloridlösung erzeugte in der alkoholischen Lösung keine Violettfärbung, auch nicht nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur leichten Opaleszenz.

Die „Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.“, 1906, I. gibt folgende Angaben für die Identifizierung des Benzosalins:

„Wird 0.5—1 g Benzosalin mit 10 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge erhitzt, so wird der Ester verseift; es bilden sich die salizyl- und benzoësauren Salze des betreffenden Laugenalkalis. Säuert man die Lösung mit einer Mineralsäure an, so scheiden sich Salizylsäure und Benzoësäure aus, die gesammelt und nach dem Trocknen der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern unterworfen werden. Die Benzoësäure sublimiert, Salizylsäure bleibt zurück. Beide Säuren können nach der Überführung in neutrale Salze mit Ferrichloridlösung in bekannter Weise identifiziert werden. Durch Erhitzen mit etwa 50%iger Schwefelsäure wird Benzosalin gespalten; es tritt der Geruch nach Salizylsäuremethylester auf. Wird 1 g des Präparates mit verdünnter Natronlauge eine Viertelstunde lang gekocht, darauf mit Salzsäure übersättigt und mit Zinkstaub unter Erhitzen behandelt, so tritt unter teilweiser Reduktion der Geruch nach Benzoësäure auf. Schwefelsäure und Salpetersäure sind ohne Einfluß auf das Präparat.“

Diese Angaben sind in mehrfacher Beziehung nicht zutreffend, wie sich aus dem Nachfolgenden ergibt.

Durch Erhitzen mit wässeriger Alkalilauge wird Benzosalin verseift, unter intermediärer Abspaltung von Salizylsäuremethylester, der sich durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen gibt. Die Reaktion verläuft im Sinne des Schemas:

$$1.\quad 2\,C_6H_4\Big\langle{OCO\,C_6H_5 \atop COO\,CH_3} \xrightarrow{HOH} C_6H_4\Big\langle{OH \atop COOCH_3} + C_6H_5COOH.$$

$$2.\quad C_6H_4\Big\langle{OH \atop COO\,CH_3} \xrightarrow{HOH} C_6H_4\Big\langle{OH \atop COOH} + CH_3OH.$$

Die Verseifung erfolgt übrigens nicht allzu leicht; das vollständige Verseifen von 0.5 g Benzosalin mit 10 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge erfordert ein etwa viertelstündiges Kochen am Rückflußkühler.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus der alkalischen Lösung ein Gemisch von Benzoësäure und Salizylsäure abgeschieden.

Eine Trennung dieses Gemisches durch Sublimation, wie es die „Vierteljahresschrift“ angibt (s. o.), ist untunlich, da sowohl Salizylsäure wie Benzoësäure sublimieren; der Nachweis der beiden Säuren nebeneinander gelingt dagegen leicht auf folgende Weise: Das abgeschiedene Säuregemisch wird nach gehörigem Auswaschen in einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Natronlauge aufgenommen; das Filtrat von den ungelöst gebliebenen Säuren versetzt man nunmehr mit einem Tropfen Eisenchloridlösung: es entsteht ein Niederschlag, die überstehende Flüssigkeit ist braunrot gefärbt. Der Niederschlag — gelbbraunes basisches Ferribenzoat — wird auf einem Filter gesammelt; durch Zerlegung mittels Salzsäure läßt sich aus ihm die Benzoësäure gewinnen und identifizieren. Das Filtrat vom Ferribenzoat färbt sich auf weiteren Zusatz von Eisenchloridlösung tief violett: Salizylsäure.

Ebenso gelingt der Nachweis beider Säuren auf folgende Weise: Die auf die oben beschriebene Weise gewonnene neutrale Salzlösung wird mit überschüssigem Bromwasser versetzt; nach etwa 10 Minuten langem Stehen filtriert man von dem entstandenen weißen krystallinischen Niederschlage — Bromderivaten der Salizylsäure bzw. des Phenols — ab, schüttelt das Filtrat zur Abstumpfung freier Säure mit etwas Calciumkarbonat und filtriert abermals. In dem nun erhaltenen neutralen Filtrat entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid der bekannte Niederschlag von Ferribenzoat.

Wird die Verseifungsflüssigkeit nach dem Ansäuern erhitzt, so entweichen zugleich mit den Wasserdämpfen Benzoësäure und Salizylsäure, kenntlich an ihrem stechenden Geruch; der Zusatz von Zinkstaub (s. o.) ist dabei völlig überflüssig.

Langsamer als durch Natronlauge wird Benzosalin durch Soda gespalten; immerhin läßt sich bereits nach einmaligem Aufkochen mit $^{3}/_{4}\,^{0}/_{0}$iger Sodalösung die Abspaltung von Salizylsäure nachweisen.

Sehr leicht erfolgt auch die Verseifung des Benzosalins durch alkoholische Kalilauge. Siedendes Wasser ist dagegen ohne Einfluß auf das Präparat, während das obenerwähnte Methyl-Rodin unter gleichen Verhältnissen in Essigsäure und Methylsalizylat gespalten wird.[1]

Die intermediäre Bildung von Salizylsäuremethylester bei der Verseifung des Benzosalins läßt sich nachweisen, wenn man als Spaltungsflüssigkeit konzentrierte Ammoniakflüssigkeit benutzt. Es läßt sich aus der alkalischen Flüssigkeit dann durch Ausäthern Salizylamid isolieren (Schmp. 138°).

$$C_6H_4\langle{}^{COOCH_3}_{OH} + NH_3 = C_6H_4\langle{}^{CONH_2}_{OH} + CH_3OH$$

Salizylsäuremethylester. Salizylamid.

Durch kalte konzentrierte Mineralsäuren wird Benzosalin nicht angegriffen. Beim Erhitzen tritt Verseifung bzw. Substitution ein. Die Verseifung erfolgt auch beim Erwärmen mit $50\,^{0}/_{0}$iger Schwefelsäure oder $25\,^{0}/_{0}$iger Salzsäure, indes in weit geringerem Grade als beim Behandeln mit Alkalien.

---

[1]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1904, 1.

Für das Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

Methylium benzoylosalicylicum — Benzosalin.

Weißes, krystallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruche und Geschmacke. Schmp. 84—85°. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in etwa 35 Teilen Weingeist, sehr leicht in Chloroform, etwas schwerer in Äther.

Die weingeistige Lösung (1 + 49) soll durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt und nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden.

0.5 g Benzosalin werden mit 10 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge drei Minuten lang gekocht; nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es scheidet sich alsbald ein weißer Krystallbrei aus, der auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und schließlich auf demselben Filter mit 5 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge übergossen wird. Das Filtrat versetzt man mit einem Tropfen Eisenchloridlösung: es entsteht ein rostbrauner Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich braunrot; auf Zusatz weiterer Eisenchloridlösung geht die Farbe in tiefviolett über.

Eutannin.

H. Thoms[1]) hat gezeigt, daß dieser von Vogtenberger und Foehr in Feuerbach in den Handel gebrachte und als Darmadstringens empfohlene Gerbstoff identisch mit der Chebulinsäure Fridolins ist. Eine ausführlichere Arbeit über diesen Gerbstoff hat Thoms für später angekündigt.

4. Formurol.[2])

Von F. Zernik.

Gleichzeitig mit dem Aspirophen brachte die Chemische Fabrik Falkenberg, Falkenberg-Grünau, auch ein Gichtmittel und Harndesinfiziens unter dem Namen „Formurol" in den Handel. Nach Angaben der Fabrikanten ist es „ein zitronensaures Hexamethylentetramin-Natron", das Hexamethylentetramin und Natron gleichzeitig an Zitronensäure gebunden enthält und die Formel $C_6H_7O_7Na.C_6H_{12}N_4$ besitzt. Es soll in Dosen von 1 g drei- bis fünfmal täglich gegeben werden.

Die Anwendung des Hexamethylentetramins in Verbindung mit Zitronensäure ist nichts Neues.

Bereits im Jahre 1902 führten die Elberfelder Farbenfabriken unter dem Namen „Helmitol" das anhydromethylenzitronensaure Hexamethylentetramin in den Arzneischatz ein. Identisch damit ist das neuerdings Neurotropin genannte „Neu-Urotropin" der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Unter Zugrundelegung der für die Anhydromethylenzitronensäure als wahrscheinlich angenommenen Formel besitzen die genannten zwei Verbindungen die nachstehende Zusammensetzung:

$$C_6H_{12}N_4.C\begin{cases} CH_2COOH \\ \diagup O - CH_2 \\ \diagdown CO - O \\ CH_2COOH \end{cases}$$

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, April.
[2]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 102/3.

Ihre Wirkung bei Gicht wird darauf zurückgeführt, daß in ihnen nicht nur aus dem Hexamethylentetramin, sondern auch aus der Anhydromethylenzitronensäure im Organismus Formaldehyd abgespalten wird, der dann die Harnsäure in leicht lösliche Diformaldehydharnsäure überführt, während andrerseits der Rest der Zitronensäure zu Karbonat verbrennt, wodurch die Alkaleszenz des Blutes und damit seine Aufnahmefähigkeit für Harnsäure gesteigert wird. Auf der Abspaltung von Formaldehyd beruht auch die Anwendung der Präparate als Harndesinfizientien.

Auch die Wirkung des seit 1903 im Handel befindlichen *Citarins*, des anhydromethylenzitronensauren Natriums,

```
CH2COONa
|  /O——CH2
C<      |
|  \CO-O
CH2COONa
```

ist auf das gleiche Prinzip zurückzuführen.

Es soll dahingestellt bleiben, ob unter diesen Umständen ein Bedürfnis für ein Präparat von der angegebenen Zusammensetzung des Formurols bestand, um so mehr, als das anhydromethylenzitronensaure Hexamethylentetramin dem neuen Präparate ceteris paribus durch seine zwiefache Abspaltung von Formaldehyd von vornherein überlegen erscheinen mußte.

Das zur Untersuchung vorliegende Präparat war dem Pharmazeutischen Institut seitens der darstellenden Firma gleichfalls in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden.

Nähere Angaben über seine Darstellung wurden indes auch hier nicht gemacht.

Die „Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.", 1906, S. 231, die eine kurze auf „Mitteilungen der Darstellerin" beruhende Charakteristik des Präparates liefert, beschränkt sich auf die Angabe: „Formurol wird dargestellt, indem Hexamethylentetramin und Natrium gleichzeitig an Zitronensäure gebunden werden."

Das Untersuchungsobjekt bestand in 1 g schweren weißen Pastillen. Diese lösten sich ziemlich leicht in Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit von nicht unangenehmem säuerlichen Geschmacke.

In der Lösung ließ sich die Zitronensäure mittels der *Denigès*schen Reaktion nachweisen; Bromwasser erzeugte die für Hexamethylentetramin charakteristische orangefarbene Fällung; beim Erhitzen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Formurols entwich Formaldehyd, auf weiteren Zusatz von überschüssiger Natronlauge und erneutes Erhitzen Ammoniak. Die Asche bestand lediglich aus Natriumkarbonat, weitere Bestandteile außer Natrium, Zitronensäure und Hexamethylentetramin waren im Formurol nicht vorhanden.

Durch Chloroform ließ sich dem zerriebenen Formurol das Hexamethylentetramin quantitativ entziehen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben im Mittel 38.01% Rückstand. Das so isolierte Hexamethylentetramin hielt indes hartnäckig noch Spuren Chloroform fest und hatte außerdem auch durch die Wärme eine geringe Zersetzung

erlitten — wie reines Hexamethylentetramin unter gleichen Verhältnissen es ebenfalls tut —, so daß es sich in Wasser nur trübe löste. Die erhaltenen Zahlen können daher als nur annähernd richtig bezeichnet werden.

Es wurde deshalb noch der Stickstoff im Formurol bestimmt:

0.1272 g ergaben 16.4 ccm N bei 17° und 761 mm = 14.90% N, entsprechend 37.46% Hexamethylentetramin.

Für eine Verbindung $C_{12}H_{19}O_7NaN_4$ würden sich berechnen 15.85% N, entsprechend 39.59% Hexamethylentetramin.

Weiter wurden erhalten bei der Bestimmung des Natriums aus

1.0102 g Formurol 0.3516 g SO_4Na_2 = 11.29% Na.
Berechnet für $C_{12}H_{19}O_7NaN_4$: 6.50% Na.

Hiermit war der Beweis geliefert, daß Formurol die von den Darstellern angegebene Zusammensetzung nicht besaß.

Es handelte sich nun noch darum, festzustellen, in Form welchen Salzes das bei der Extraktion mit Chloroform ungelöst zurückgebliebene weiße Pulver die Zitronensäure an Natrium gebunden enthielt.

Der 24 Stunden über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknete Rückstand verlor beim Erhitzen auf 130° im Vakuum noch 7.54% an Gewicht.

Dies im Verein mit den oben gefundenen 11.29% Na würde auf Dinatriumzitrat stimmen, denn für $C_6H_6O_7Na_2 + H_2O$ berechnen sich 7.08% H_2O, und 11.29% Na entsprechen 62.35% Dinatriumzitrat.

Da aber eine Natriumbestimmung des sauer reagierenden (außer Natrium nur Zitronensäure bzw. Feuchtigkeit enthaltenden) Rückstandes 25.98% Na ergab anstatt der für Dinatriumzitrat berechneten 18.12% Na, so ist die alleinige Anwesenheit des letzteren ausgeschlossen, und der in Chloroform unlösliche Anteil des Formurols muß bestehen aus einem Gemisch von neutralem Trinatriumzitrat mit sauren Zitraten.

Sprach schon der Umstand, daß sich dem Formurol das gesamte Hexamethylentetramin durch Chloroform entziehen ließ, dagegen, daß das Präparat die Base „salzartig gebunden" enthält[1]), so muß nach den Ergebnissen, die die quantitative Untersuchung des in Chloroform unlöslichen Anteils des Formurols lieferte, es als ausgeschlossen erscheinen, daß in dem Präparate eine chemische Verbindung irgendwelcher Art vorliegt. Formurol ist vielmehr vom chemischen Standpunkt aus zu charakterisieren als ein Gemisch aus rund 37.5% Hexamethylentetramin mit 62.5% eines Gemenges von neutralem und saurem Natriumzitrat.

---

5. Über Migränin Höchst und einige seiner Ersatzpräparate.[2])

Von F. Zernik.

Im Jahre 1893 berichtete Overlach über eine „chemische Mischung" aus Antipyrin, Koffeïn und Zitronensäure, die in ein- bis zweimaliger Gabe von 1.1 g vorzügliche Erfolge speziell bei Migräne zeigte. (Deutsche med. Wochenschr., 1893, Nr. 47.)

---

[1]) Helmitol, analog behandelt, gibt an Chloroform nur Spuren ab.
[2]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 64 u. 65.

Die Höchster Farbwerke brachten dieses Präparat unter dem geschützten Namen „Migränin" in den Handel. Da es die ihm zugeschriebenen Wirkungen tatsächlich in hervorragendem Maße besaß, so fand das Mittel bald in weitesten Kreisen Eingang und wurde auch ein bedeutender Handverkaufsartikel der Apotheken, bis, wie bekannt, durch die verschiedenen Verordnungen der deutschen Bundesstaaten Ende 1905 und Anfang 1906 seine freihändige Abgabe verboten wurde.

Es konnte nicht ausbleiben, daß dem Migränin nach seinem Erscheinen alsbald eine große Anzahl Konkurrenzpräparate erstanden, zumal seine Darstellung als eine relativ einfache angegeben wurde.

Die ersten Angaben über die Zusammensetzung des Migränins besagten, daß es 85 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 6 T. Zitronensäure enthalte. Die Dosierung 1.1 g war nach Ewald gewählt „offenbar, um eine Einzelgabe von 0.1 g Koffeïn zu erhalten". (Berliner klin. Wochenschr., 1894, Nr. 21.)

Im Sinne der eben genannten Vorschrift beantworteten auch die deutschen Fachzeitungen zumeist die immer wiederkehrenden Anfragen über Zusammensetzung und Bereitung des Migränins.

So wurde z. B. von Schleif (Pharm. Ztg., 1898, S. 689) empfohlen, 85 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 6 T. Zitronensäure im Dampfbade unter Umrühren zu schmelzen, eine Viertelstunde im Dampfbade stehen zu lassen, darauf 2 Tage lang im Exsikkator zu trocknen und dann zu pulvern.

Wie Weinedel (Pharm. Ztg., 1899, S. 161) bemerkt, ist aber die richtige Temperatur namentlich beim Zusammenschmelzen kleiner Mengen nicht immer leicht zu treffen; war sie zu niedrig, so wird das Gemisch feucht; wurde andrerseits beim Schmelzen eine etwas höhere Temperatur angewendet, so färbte sich das Gemisch leicht gelb.

Ebenso entsteht eine feuchte Masse beim einfachen Zusammenreiben der drei Stoffe.

Zur Verhütung des Gelbwerdens, das auf einer teilweisen Zersetzung der Zitronensäure bei der erhöhten Temperatur beruht, wurde Entfärben durch Holzkohle vorgeschlagen (Pharm. Ztg., 1904, S. 990), ein aus mehrfachen Gründen irrationelles Verfahren.

Weinedel (a. a. O.) empfahl, die Stoffe bei relativ niedriger Temperatur unter Zusatz von 0.5—1% Magnesia usta zusammenzuschmelzen zwecks Erzielung eines trockenen und dabei weißen Präparates. Bei Anwendung von 1.5% Magnesia erhielt er ein auch beim einfachen Mischen der Bestandteile trocken bleibendes Pulver.

Die Ursache des Feuchtwerdens wurde zumeist gesucht im Krystallwassergehalt der Zitronensäure und des Koffeïns, von Kraft (Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1899, S. 196) im Gehalte des Antipyrins an Mutterlauge bzw. an zum Umkrystallisieren verwendetem Essigester; er empfahl deshalb, das gepulverte Antipyrin einige Stunden lang auf 90° zu erhitzen und dann erst zu verarbeiten.

Abweichend von den bisher erwähnten Vorschriften rät Duhorn (Pharm. Ztg., 1894, S. 783), zur Erzielung eines trocken bleibenden Präparates 1 T. Zitronensäure, 9 T. Koffeïn und 90 T. Antipyrin vorsichtig

zusammenzuschmelzen und nach dem Erkalten zu zerreiben. Analog läßt auch eine Notiz in der Pharm. Centralh., 1895, S. 4, Migränin durch Zusammenschmelzen von 90 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 1 T. Zitronensäure darstellen bzw. durch einfaches Zusammenmischen der vorher bei 100° getrockneten einzelnen Bestandteile.

Hinsichtlich der prozentualen Zusammensetzung übereinstimmend, in der Art der Darstellung aber verschieden war die Vorschrift, die das „Supplement zur Pharm. Austr. VII" gab.

Zur Herstellung des „Antipyrinum Coffeïno-citricum" ließ sie 90 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 1 T. Zitronensäure in der nötigen Menge Wasser lösen und die filtrierte Lösung zur Trockne eindampfen. Der gepulverte Rückstand sollte neutrale Reaktion und den Schmp. 97° besitzen. Die neu erschienene Pharm. Austr. VIII verbesserte diese Angabe dahin, daß das Präparat bei 104—108° schmilzt und sauer reagiert.

Gleichzeitig waren nun natürlich auch seitens der chemischen Industrie eine große Anzahl Konkurrenzpräparate des Migränins auf den Markt gebracht worden, die die verschiedensten Namen führten, da der Name „Migränin" selbst ja Wortschutz genießt.

Genaueres über die Zusammensetzung dieser Migräninersatzmittel ist bisher nirgends veröffentlicht worden.

Das Höchster Migränin selbst war bereits im Februar 1894 von J. J. Hofman untersucht worden. Nach der Hofmanschen Analyse, die u. a. auch in Schmidts Lehrb. der pharm. Chemie aufgenommen wurde und auf die unten eingehender eingegangen werden soll, enthält Migränin Höchst 89.4% Antipyrin, 8.2% Koffeïn, 0.56% Zitronensäure und 1.84% Feuchtigkeit. Hofman faßt seine Untersuchung dahin zusammen, daß Migränin ein Gemenge von Antipyrin mit rund 9% Koffeïnzitrat darstellt. (Pharm. Weekblad, 1894, Nr. 43.)

Inzwischen haben die Höchster Farbwerke im Vorjahre ein Heft herausgegeben, in welchem Prüfungsverfahren für ihre pharmazeutischen Präparate zusammengestellt sind. Danach soll Migränin 90.9% Antipyrin enthalten.

Hiermit würde sich in zwangloser Weise die für Migränin vorgeschriebene Dosis von 1.1 g erklären, insofern dann in 1.1 g je 1 g Antipyrin enthalten wäre. (Vergl. die oben erwähnten Angaben von Ewald.)

Über den Prozentgehalt des Migränins an Koffeïn und Zitronensäure geben die „Prüfungsvorschriften" indes keine Auskunft.

Eine Untersuchung des Höchster Migränins bzw. Nachprüfung der nach verschiedenen Richtungen nicht ganz einwandfreien Untersuchung von Hofman erschien daher angebracht.

Im Anschluß daran wurden auch eine Anzahl Konkurrenzpräparate des Handels einer Prüfung unterzogen. Die Untersuchungsobjekte waren dem Pharmazeutischen Institut auf Ansuchen größtenteils von der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden.

Was die qualitative Untersuchung des Migränins betrifft, so geben die erwähnten Prüfungsvorschriften folgende Charakteristik des Präparates:

„Weißes, krystallinisches, in zwei Teilen Wasser mit saurer Reaktion lösliches Pulver. Löslich in Alkohol. Schmelzpunkt unscharf zwischen 105—110°.

Identitätsreaktionen: Die Lösung des Migränins rötet blaues Lackmuspapier.

Bleiacetat ruft in einer Lösung von Migränin einen weißen Niederschlag hervor.

0.5 g Migränin in etwas Wasser gelöst gibt mit 1 Tropfen Natriumnitritlösung versetzt eine Grünfärbung.

1 g Migränin wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Formaldehydlösung (40%) im Überschuß versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Methylenbisantipyrin abgesaugt. Das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibt ein weißer Rückstand, welcher, mit etwas Chlorwasser eingedampft, durch Ammoniakdämpfe purpurrot gefärbt wird.

Prüfung: Die Lösung des Migränins in Wasser und Alkohol soll klar und farblos sein, ebenso soll sich 1 g ohne Färbung in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 2 ccm offizineller Salpetersäure und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit lösen.

Die wässerige Lösung (1:10) soll durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Auf Platinblech verbrannt sollen 0.2 g Migränin keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren!"

Der Nachweis der Zitronensäure läßt sich besser und einwandfreier mittels der bekannten Kalkwasserreaktion führen, wenn 0.4 g Migränin mit 5 ccm Kalkwasser zum Sieden erhitzt werden; es tritt dann ein weißer, beim Erkalten wieder verschwindender Niederschlag von Calciumzitrat auf. Die angegebenen Mengenverhältnisse müssen indes bei dieser Reaktion genau innegehalten werden; 0.2 g Migränin geben z. B. mit 5 ccm Kalkwasser noch keine Trübung.

Pharm. Austr. VIII gibt folgende Charakteristik ihres Präparates:

„Weiße, krystallinische Masse von bitterem, salzartigem Geschmack. Schmp. 104—108°. Erhitzt ohne Rückstand flüchtig; sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Chloroform, schwerer in Äther.

Die wässerige Lösung besitzt saure Reaktion, sie nimmt auf Zusatz von rauchender Salpetersäure eine tiefgrüne Farbe an.

Wird Antipyrinum Coffeïno-citricum mit Salpetersäure durchfeuchtet und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, so hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, der auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine purpurrote Farbe annimmt."

Bei der qualitativen Untersuchung des Migränins und seiner verschiedenen Ersatzpräparate wurden als Bestandteile stets nur Antipyrin, Koffeïn und Zitronensäure gefunden, mit Ausnahme von zwei Fällen, bei denen sich ein Zusatz von Magnesia usta bzw. von geringen Mengen Amylum feststellen ließ — beide zweifelsohne als Trockenmittel hinzugefügt.

Der qualitative Nachweis der Zitronensäure war in zwei Fällen mittels der Kalkwasserreaktion nicht möglich; er mußte vielmehr in der Weise geführt werden, daß die geringe vorhandene Menge Säure als Baryumzitrat gefällt und dieses dann mittels Schwefelsäure zerlegt wurde, worauf die Zitronensäure durch die bekannte Reaktion von Denigès leicht identifiziert werden konnte. In dem ursprünglichen Migränin läßt sich übrigens die Zitronensäure mit der sonst so brauchbaren und scharfen Denigèsschen Reaktion nicht nachweisen.

Die quantitative Bestimmung des Antipyrins im Migränin lassen die Höchster Farbwerke in nachstehender Form vornehmen:

„1.1 g Migränin werden zu 100 ccm Wasser gelöst. 20 ccm dieser Lösung versetzt man mit 20 ccm einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung (2.5 g Quecksilberchlorid auf 100 ccm 95%igen Alkohol) und läßt aus einer Bürette eine alkoholische Jodlösung, welche in 100 ccm 95%igem Alkohol 1.351 g chemisch reines Jod enthält, zufließen, bis eben eine bleibende Gelbfärbung auftritt. Die Jodlösung wird zuvor gegen 20 ccm einer 1%igen Lösung von reinem Antipyrin in gleicher Weise eingestellt. 20 ccm der Migräninlösung sollen so viel Jodlösung verbrauchen, als 0.2 g reinem Antipyrin entspricht."

Es ist dies die von Bougault vorgeschlagene Methode (Journ. de Pharm. et Chim. [6], 7, 161—163); sie wird damit erklärt, daß das Antipyrin zuerst 1 J addiert, dann aber 1 Mol. HJ abspaltet, das seinerseits $HgCl_2$ zu $HgJ_2 + HCl$ zersetzt. 1 g Antipyrin entspricht dabei 1.351 g Jod.

Hofman hatte bei seiner Analyse des Migränins nachstehendes Verfahren eingeschlagen:

2 g Migränin wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator.

Weiter erwärmte Hofman 1 g Migränin mit Natronlauge (zur Zersetzung des angebildeten Antipyrin- bzw. Koffeïnzitrats) und schüttelte dann Antipyrin und Koffeïn mit Chloroform aus. Den nach Verdampfen des Chloroforms erhaltenen Rückstand löste er in Wasser, fällte mit Merkurinitrat das Antipyrin aus und füllte dann auf 100 ccm auf. Nach 24 Stunden wurden 50 ccm der überstehenden Flüssigkeit abpipettiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der beim Verjagen des Chloroforms hinterbliebene Rückstand wurde als Koffeïn gewogen und aus der Differenz mit dem Gewichte des bei der ersten Ausschüttelung erhaltenen Rückstandes das Antipyrin berechnet. Was noch zu 100% fehlte, wurde als Feuchtigkeit in Rechnung gestellt.

Diese Analyse ist nicht ganz einwandfrei.

Abgesehen davon, daß Koffeïn sich aus wässeriger Lösung mit Chloroform nie ganz quantitativ ausschütteln läßt — es müßte denn das Ausschütteln öfter und mit größeren Chloroformmengen vorgenommen werden als für die Praxis in Betracht kommen kann —, ist die Fällung des Antipyrins mit Merkurinitrat als Doppelverbindung $C_{11}H_{12}N_2O.(NO_3)_2Hg$ keine ganz vollständige; ein Teil der Doppelverbindung bleibt in der Flüssigkeit gelöst, was sich mittels der Isonitrosoreaktion nachweisen läßt, und geht dann zum Teil auch in das Chloroform über, so daß der

Rückstand sich mit Schwefelwasserstoff schwarz färbt. Natürlich werden so für Koffeïn zu hohe Werte erhalten, die bei der von Hofman angewandten Berechnung weiter auch den Prozentgehalt an Antipyrin beeinflussen.

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile des Migränins bediente ich mich folgender Methoden:

1. Wasser: Trocknen bei 100°. Die geringen Mengen Koffeïn, die sich hierbei gleichzeitig verflüchtigen, kommen praktisch nicht in Betracht.

2. Zitronensäure: Durch Titration der wässerigen Lösung mit $\frac{n}{20}$ Kalilauge wurden stets übereinstimmende Resultate erhalten; wo die Säure z. T. in gebundener Form (an Mg) vorlag oder nur in minimalen Mengen, wurde außerdem noch eine Bestimmung als Baryumzitrat bzw. -Sulfat vorgenommen.

3. Antipyrin wurde nach der oben erwähnten Methode von Bougault bestimmt. Fernau (Zeitschr. d. Allg. Öst. Ap.-V., 1904, Nr. 2) erhielt bei dieser Bestimmung wenig befriedigende Zahlen. Auch diesseits wurden in einzelnen Fällen nicht unerhebliche Differenzen bei den einzelnen Bestimmungen beobachtet. Immerhin waren die Resultate im ganzen befriedigend; die später mitgeteilten Zahlen sind jeweils das Mittel aus mindestens vier annähernd übereinstimmenden Titrationen. Beispielsweise wurden gefunden bei einem selbst dargestellten Antipyrinum Coffeïnocitricum nach Vorschrift der Ph. Austr. VIII, dessen einzelne Bestandteile auf Zentigramme genau abgewogen worden waren, mit einem Soll-Gehalt von 90% Antipyrin:

89.85
89.89
90.03
90.10 } im Mittel 89.97%.

Zweckmäßig ist es, die Jodlösung nicht gegen eine 1%ige Antipyrinlösung einzustellen, sondern gegen eine schwächere (etwa 1:250), da jeder Bruchteil eines $^1/_{10}$ ccm bereits immerhin bemerkliche Differenzen in der Berechnung nach sich zieht. Der Farbenumschlag bei der Titration — Stärkelösung ist als Indikator hier ausgeschlossen — ist auch nicht gerade scharf; jeder $^1/_{10}$ ccm Jodlösung entspricht aber bei 0.2 g Substanz bereits etwa 0.2% Antipyrin. Natürlich kann die Einstellung der Jodlösung auch mittels Thiosulfats erfolgen, da, wie bereits erwähnt, 1 g Antipyrin 1.3151 g Jod entspricht.

4. Koffeïn. Die folgende Methode wurde nach verschiedenen Versuchen als die zweckmäßigste befunden: Etwa 2 g Migränin wurden in einem 100 ccm-Maßkolben in etwa 40 ccm kalt konzentrierter wässeriger Kaliumnitratlösung durch gelindes Erwärmen gelöst und sodann versetzt mit 40 ccm eines gleichfalls mit Kaliumnitrat kalt gesättigten Liquor Hydrargyri nitrici oxydati, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten bis zur Marke mit konzentrierter Salpeterlösung aufgefüllt. Nach etwa 12stündigem Stehen wurde durch ein doppeltes Filter filtriert, und vom Filtrate wurden 50 ccm (entsprechend 1 g Migränin) in einem Schütteltrichter 8—9mal mit je 10 ccm Chloroform extrahiert; die

Name	Darsteller
Nach ältester Vorschrift durch Zusammenschmelzen von 85 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 6 T. Zitronensäure bereitet	selbst bereitet
Dimethylphenylpyraz. coff. citr.	F. Reichelt, G. m. b. H., Breslau
Phenyl.-Dimethylpyrazolon-Coffeïn. citric. (Migränepulver „Schwanmarke")	H. Peschken, Bremen
Antipyrinum Coffeïno-citricum	nach Vorschrift der Ph. Austr. VIII selbst bereitet
Phenazon coffeïno-citricum	Gehe & Co., A.-G., Dresden
Dimethyloxychinizin-Coffeïn. citric.	Dr. Schuster & Kähler, Danzig
Pyrazol. phenyldimethyl. Coff. citr. Marke A. V.	Dr. Arnold Voswinkel, Berlin W.
Dr. Overlachs Migränin. Zitronensaures Antipyrin-Koffeïn	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.
Analgesinum Coffeïnum-citricum Phenazonum Coffeïnum-citricum	dieselben
Antipyreticum compositum Riedel. Migränepulver. Phenazon coffeïn. citricum. Analgesin. coffeïn. citricum. Dimethylphenylpyrazolon coffeïn. citricum	J. D. Riedel, A.-G., Berlin N.
Pyrazolon. coffein. citr. „Marke T. T."	Theodor Teichgräber, Berlin-Danzig
Dimethylphenylpyrazolon coff. citr.	Paul Joh. Wolff, G. m. b. H., Breslau
Phenazon Coffeïno-citr.	Apotheker E. Fohmann, Schliengen

Chloroformauszüge wurden durch ein kleines, mit Chloroform benetztes Filter in ein gewogenes Kölbchen filtriert und das Filtrat zum Schluß mit etwa 10 ccm Chloroform nachgewaschen. Sodann wurde das Chloroform abdestilliert, der Kolben etwa $^1/_4$ Stunde zur völligen Verjagung des Chloroforms auf ungefähr 90° erwärmt und nach dem Erkalten gewogen. Es waren so nur sehr geringe Mengen Koffeïn in Lösung geblieben. Andrerseits waren aber von dem Chloroform gleichzeitig kleine Quantitäten der Antipyrin-Merkurinitrat-Doppelverbindung aufgenommen worden. Es wurde also der Kolbeninhalt in warmem, mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst und das Quecksilber mittels H_2S gefällt und als HgS gewogen. 2 T. HgS entsprechen 4.42 T. der Doppelverbindung $C_{11}H_{12}N_2O.(NO_3)_2Hg$. Diese umgerechnete Menge wurde von dem vor-

Aussehen	Schmelzpunkt	Antipyrin	Koffeïn	Zitronensäure	Feuchtigkeit	Sonstige Bestandteile
		Prozent				
weißes, bald feucht werdendes Pulver	ca. 90—100°	85.74	8.58	5.53	—	—
ziemlich feuchtes, zusammengeballtes, schwach gelbliches Pulver	ca. 90—95°	85.83	7.88	2.43 frei 4.48 gesamt (auf wasserfreie Zitronensäure berechnet)	1.18	0.65% MgO
etwas klümpriges, weißes, krystallinisches Pulver	104—106°	89.96	8.77	0.93	0.21	geringe Mengen Kartoffelstärke (schätzungsweise 0.1%)
schneeweißes, krystallinisches Pulver	104—108°	89.97	8.92	1.01	—	—
ebenso	101—108°	90.12	9.09	0.71	0.08	—
ebenso	103—108°	90.2	8.4	0.77	0.54	—
ebenso	99—105°	90.67	7.67	1.32	0.26	—
schneeweißes, etwas klümpriges Pulver	105—107°	90.88	8.40	0.45	0.07	—
ebenso	105—107°	90.90	8.36	0.46	0.1	—
schneeweißes, krystallinisches Pulver, kaum klümprig	105—106°	91.27	7.83	0.88	—	—
schneeweißes, krystallinisches Pulver	104—107°	91.49	7.4	0.7	0.12	—
schön krystallinisches, schneeweißes Pulver	104—108°	92.31	6.73	0.040	1.13	—
schneeweißes, krystallinisches Pulver	104—109°	93.89	5.66	0.029	0.35	—

her gewogenen „Roh-Koffeïn" in Abzug gebracht, durchschnittlich etwa 1 cg. Die so für Koffeïn erhaltenen Werte dürften Anspruch auf wenigstens annähernde Genauigkeit besitzen.

Es erwies sich als zweckmäßig, in mit Kaliumnitrat gesättigter Lösung zu arbeiten, weil so beträchtlich weniger Koffeïn sich der Ausschüttelung mit Chloroform entzog als in rein wässeriger Lösung.

Zur Kontrolle wurde, wie oben bereits erwähnt, ein Präparat nach Vorschrift der Ph. Austr. VIII dargestellt und ebenso eines nach der älteren Vorschrift durch Zusammenschmelzen von 85 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 6 T. Zitronensäure.

Ohne im übrigen an dieser Stelle auf die verschiedenen Bereitungsvorschriften näher eingehen zu wollen, möchte ich doch die Darstellung

nach Ph. Austr. VIII angelegentlichst empfehlen; sie ist bequem und liefert ein schneeweißes, trocken bleibendes Präparat.

Die bei der Untersuchung des Migränins und einer Anzahl seiner Konkurrenzpräparate erhaltenen Präparate sind in der Tabelle auf Seite 54 und 55 zusammengestellt.

Mit Ausnahme des offenbar nach der ältesten Vorschrift durch Zusammenschmelzen bei ziemlich hoher Temperatur bereiteten Reicheltschen Präparates bewegt sich also der Antipyringehalt im allgemeinen zwischen 90 und 91.5%; nur bei den zwei letzten Präparaten ist er höher, hier ist auch der Zitronensäuregehalt ein minimaler, während er bei den übrigen 0.45—1.3% beträgt. Der Koffeïngehalt schwankt zwischen $5^1/_2$—9%.

Von den untersuchten Präparaten, mit Ausnahme des von den Höchster Farbwerken selbst dargestellten und mit dem Migränin identischen Analgesinum Coffeïnum-citricum kommt also keines dem Höchster Migränin in der Zusammensetzung völlig gleich.

Inwieweit dies auch auf die zahlreichen anderen, im Handel befindlichen Konkurrenzpräparate des Migränins zutrifft — die untersuchten wurden wahllos herausgegriffen —, entzieht sich vorläufig noch der Beurteilung

Gleichzeitig aber hat die vorstehende Untersuchung ergeben, daß von einem Koffeïnzitrat im Migränin nicht die Rede sein kann.

Coffeïnum citricum, $C_8H_{10}N_4O_2 . C_6H_8O_7$, wird nach Autenrieth (Real-Enzykl. d. ges. Pharm., II. Aufl., Bd. IV, S. 63) erhalten als weiße, zerfließliche Masse, wenn man eine Lösung von je 1 T. Koffeïn und Zitronensäure in 2 T. Wasser freiwillig verdunsten läßt. Es enthält rund 50% Koffeïn.

Die Mengen, in denen Zitronensäure und Koffeïn in den verschiedenen untersuchten Präparaten enthalten sind, stehen nun in keinerlei stöchiometrischem Verhältnisse zueinander. Daß auch ein Antipyrinzitrat im Migränin nicht vorhanden sein kann, hat bereits Hofman in seiner oben mehrfach erwähnten Arbeit: „De citraten van Antipyrine en het Migränin" überzeugend nachgewiesen.

Migränin und seine Ersatzpräparate müssen daher vom chemischen Standpunkte aus als mechanische Gemische aus Antipyrin, Koffeïn und Zitronensäure bezeichnet werden.

---

6. Neu-Sidonal.[1])

Von F. Zernik.

Unter dem Namen Sidonal führten die Vereinigten Chemischen Werke, A.-G., Charlottenburg, im Sommer 1900 ein Mittel gegen Gicht in den Arzneischatz ein, das chemisch chinasaures Piperazin darstellte.

Der ausgedehnteren Anwendung dieses Präparates stand sein durch die Piperazinkomponente bedingter verhältnismäßig hoher Preis im Wege. Seitens der Fabrik wurde daher im Januar 1902 unter der geschützten Bezeichnung „Neu-Sidonal"[2]) ein neues billigeres Chinasäurepräparat

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 46.

[2]) Zeitweilig auch „Sidonal (neu)"; vgl. Apoth.-Ztg., 1902, 92 und 94.

in den Handel gebracht; die Fabrik charakterisierte es als inneres Anhydrid der Chinasäure, „das alle Vorteile der Chinasäure, ohne deren Nachteile in sich vereinigt und im Organismus in Chinasäure übergeht".

Die Anwendung der Chinasäure war zuerst von Weiß empfohlen worden, nachdem er im Jahre 1899 festgestellt hatte, daß Chinasäure die Menge der im Organismus gebildeten Harnsäure verringert. Die ursprüngliche Theorie, nach der Weiß diese Wirkung der Chinasäure erklärte, ist inzwischen mehrfach angegriffen worden; die Tatsache indes, daß Chinasäure die Harnsäurebildung vermindert, konnte durch zahlreiche Nachprüfungen bestätigt werden. Hupfer spricht allerdings im Gegensatz zu Weiß der Chinasäure jegliche Beeinflussung der Harnsäureausscheidung ab. (Zeitschr. f. physiol. Chemie, 37 u. 40.)

Jedenfalls hat die Chinasäure sowohl als solche wie in Gestalt verschiedener Verbindungen mit anderen, die Gicht beeinflussenden Mitteln seitdem ausgiebige therapeutische Anwendung gefunden; von letzteren seien außer dem eingangs erwähnten Sidonal hier noch genannt Urosin (Lithiumchinat), Urol (chinasaurer Harnstoff) und Chinotropin (chinasaures Urotropin).

Speziell das Neu-Sidonal wurde von Huber und Lichtenstein (Berl. klin. Wochenschr., 1902, 28) in Dosen bis zu 10 g täglich als therapeutisch wertvoll befunden.

Seitens der darstellenden Fabrik wird das Präparat in Tagesgaben von 2—5 g zur dauernden Behandlung uratischer Beschwerden empfohlen; auch subkutane oder rektale Applikation wird als statthaft erklärt.

Die Chinasäure, chemisch bekanntlich Hexahydrotetroxybenzoesäure,

$$C_6H_7{<}^{(OH)_4}_{COOH} + H_2O,$$

findet sich in der Natur ziemlich verbreitet, vor allem an Calcium und an Chinabasen gebunden, zu 5—8% in den echten Chinarinden. Sie bildet farblose Krystallkrusten von stark saurem Geschmacke, schmilzt bei 161.5° und ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -44°$.

In der chemischen Literatur ist nur ein einziges Anhydrid der Chinasäure bekannt, das sogenannte Chinid. (Hesse, Liebigs Annal., 110, 335; Eykman, Ber. d. D. chem. Ges., 24, 1297.) Es entsteht beim Erhitzen von Chinasäure auf 220—240°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man alsdann salmiakähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 198°. Sie besitzen neutrale Reaktion, sind optisch inaktiv und haben einen etwas süßlichen Geschmack. Durch Alkalien oder Säuren wird Chinid leicht in Chinasäure übergeführt. Demgemäß teilt es auch mit dieser die nachstehenden charakteristischen Reaktionen: es bildet beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Benzochinon; beim Erwärmen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure tritt Grünfärbung ein und auf nachfolgenden Zusatz von überschüssiger Kalilauge nimmt die Flüssigkeit eine blaue Fluoreszenz an; ebenso gibt Chinid die Liebensche Jodoformreaktion.

Das Neu-Sidonal wird, wie bereits erwähnt, seitens der darstellenden Fabrik ebenfalls als inneres Anhydrid der Chinasäure bezeichnet. Es „stellt ein weißes, krystallinisches, sehr wohlschmeckendes, absolut neutrales Pulver dar, das in Wasser äußerst leicht löslich ist. Durch verdünnte Säuren und

Alkalien, also sowohl im Magen wie in den Geweben, geht das Präparat äußerst leicht in Chinasäure über, die in statu nascendi natürlich ganz besonders intensiv wirkt."

Diese vom chemischen Standpunkt aus recht dürftigen Angaben ließen um so mehr eine Untersuchung des Neu-Sidonals wünschenswert erscheinen, als auch in der einschlägigen Literatur nähere Angaben über dieses Mittel fehlen.

Das zur Untersuchung dienende Präparat befand sich in unverletzter, aus dem Großhandel bezogener Originalpackung (Glas). Es stellte ein in Wasser leicht lösliches, weißes, krystallinisches Pulver dar von säuerlichem Geschmack und saurer Reaktion und gab die oben erwähnten, für Chinasäure charakteristischen Reaktionen. Bei 130° etwa begann es zu sintern, fiel bei etwa 160° zusammen und war bei 190° klar geschmolzen. Die wässerige Lösung war optisch aktiv: $[\alpha]_D = -34.15°$.

Beim Erhitzen verlor das Präparat Wasser, und zwar gaben 1.3967 g bei 150° bis zum konstanten Gewicht erhitzt 0.0602 g Wasser ab = 4.31%.

Beim Veraschen hinterblieben 0.24% Asche, hauptsächlich aus CaO und Fe_2O_3 bestehend.

Sonstige fremde Beimengungen waren in dem Neu-Sidonal nicht vorhanden. Die saure Reaktion war somit notwendigerweise auf einen Gehalt an freier Chinasäure zurückzuführen.

Diese freie Säure wurde durch vorsichtige Titration mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge bestimmt unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator; es verbrauchten dabei 0.5142 g Substanz 5.2 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend 19.42% Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$. Der Rest des Präparates mußte also aus Chinasäureanhydrid bestehen. Eine mit Phenolphtaleïn versetzte Lösung von selbst dargestelltem Chinid färbte sich auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge rot; diese Farbe verschwand aber beim Kochen und trat bei fortgesetztem Zusatz von Kalilauge erst dann wieder auf, wenn alles Anhydrid in Chinasäure übergeführt war.

Demgemäß wurde die obige, kalt titrierte Flüssigkeit weiter mit etwas mehr als der für Chinasäure berechneten Menge $\frac{n}{10}$ Kalilauge versetzt, zum Sieden erhitzt, und der Überschuß an Lauge mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure zurücktitriert. Verbraucht wurden hierbei zur Bindung der Chinasäure 22.2 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend 75.46% Chinid $C_7H_{10}O_4$.

Nach dem chemischen Verhalten des Neu-Sidonals unterliegt es kaum einem Zweifel, daß das in ihm enthaltene Chinasäureanhydrid identisch ist mit dem längst bekannten und eingangs beschriebenen Chinid.

Das untersuchte Neu-Sidonal hatte demnach die folgende prozentuale Zusammensetzung:

Chinasäure, wasserfrei	19.42%
Chinid	75.46%
Wasser	4.31%
Asche	0.24%

Es ist also das Neu-Sidonal keine chemisch einheitliche Verbindung, sondern vielmehr ein Gemisch aus rund 75% Chinid, $C_7H_{10}O_4$, und 25% Chinasäure, $C_7H_{12}O_6 + H_2O$.

7. Proponal.[1])

Von F. Zernik.

Bereits in ihrer ersten Mitteilung „Über eine neue Klasse von Schlafmitteln“, durch die das Veronal in den Arzneischatz eingeführt wurde, hatten Emil Fischer und J. v. Mering bei ihren vergleichenden Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der schlafmachenden Wirkung und der chemischen Zusammensetzung in der Reihe der Dialkylbarbitursäuren auch die Dipropylbarbitursäure erwähnt. „Die hypnotische Kraft, die bei der Dimethylbarbitursäure kaum bemerkbar ist, wird bei der Diäthylverbindung, dem Veronal, schon recht groß, steigt aber dann noch an und erreicht bei der Dipropylverbindung ein Maximum, denn die weitere Vergrößerung der Alkyle hat wieder einen Abfall in der narkotischen Wirkung zur Folge.“

Obwohl nun hiernach die Dipropylbarbitursäure das am stärksten wirkende Glied der Klasse war, wurde damals doch dem Veronal vor ihm der Vorzug gegeben, weil es leichter in Wasser löslich war und seine Wirkung auf den menschlichen Organismus eindeutiger erschien. Neuere Beobachtungen zeigten indes, „daß das damals verwendete Präparat von Dipropylbarbitursäure chemisch nicht absolut rein war, obschon die Elementaranalyse gut stimmende Werte ergeben hatte, daß aber eine solche Reinigung leicht mit Hilfe besonderer Methoden erreicht werden kann“.

Nachdem die Anwendung eines so dargestellten Präparates als Hypnotikum beim Menschen zu befriedigenden Ergebnissen geführt hatte, wurde auch die Dipropylbarbitursäure alias Dipropylmalonylharnstoff unter dem Namen „Proponal“ in die Therapie eingeführt. (Der Name „Prop—onal“ soll einmal die in dem Mittel enthaltene **Prop**ylgruppe, andrerseits seine nahe Verwandtschaft mit dem Ver**onal** zum Ausdruck bringen.)

Proponal wird von der Firma E. Merck-Darmstadt und den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.-Elberfeld in den Handel gebracht.[2])

Hinsichtlich der Wirkung des Mittels war in den ersten Ankündigungen gesagt, daß es etwa doppelt so stark wie Veronal wirke, und daß demzufolge die Dosierung bei gleichem Effekt nur halb so groß zu sein brauche; zur Erzielung eines 6—9stündigen Schlafes nach 15 bis 40 Minuten wurde eine Gabe von 0.15—0.2 g als ausreichend empfohlen. Neuere Beobachtungen aber, insbesondere von Kalischer und von Mörchen, haben gezeigt, daß Veronal in kleinen Dosen bis 0.3 g anscheinend sogar wirksamer ist als Proponal, daß letzteres dagegen in Gaben von 0.4—0.5 g das Veronal entschieden übertrifft, so daß nach Mörchen sich hier vielleicht ein Wirkungswert von 5 : 3 konstatieren läßt. Nachteile des Präparates wären dagegen der nach den bisherigen Beobachtungen wahrscheinlich nur geringe Spielraum, den es hinsichtlich seiner unschädlichen Darreichung gewährt, ferner der Umstand, daß, ebenso wie bei Veronal, auch bei Proponal mit der Zeit eine Abstumpfung der Wirkung bzw. Gewöhnung an das Mittel eintritt. Vielleicht aber dürfte

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 51.

[2]) Unter der Bezeichnung „Acidum propylbarbituricum“ ist neuerdings ein Konkurrenzpräparat (Dr. Voswinkel-Berlin) auf dem Markte erschienen.

es sich gerade aus diesem letzteren Grunde als Ablösungsmittel für das Veronal empfehlen, dem es in seiner Wirkung am nächsten steht.

Hinsichtlich der Höchstgaben des Proponals müssen weitere klinische Beobachtungen abgewartet werden; Fischer und v. Mering empfehlen, über die Höchstgabe von 0.5 g nicht hinauszugehen; Bresler gab „0.8 g und mehr mit Erfolg und ohne Schaden".

Die Darreichung erfolgt am besten als Pulver, das mit Wasser, Tee oder einer alkoholischen Flüssigkeit heruntergeschluckt wird. Hoppe ließ das Proponal in warmer, schwach alkalischer Lösung als Einlauf verabreichen. Im Handel sind auch Tabletten mit einem Gehalt von 0.1 g Proponal, die in der Mitte durch eine Rille geteilt sind und so eine leichte Abstufung in der Dosierung ermöglichen.

Proponal besitzt die chemische Konstitution

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix} > CO.$$

Über seine Darstellung ist bisher nichts Näheres bekannt geworden; sie dürfte indes zweifellos in ganz analoger Weise erfolgen wie die des Veronals, so daß also Dipropylmalonsäureäthylester und Harnstoff durch Erhitzen mit Natriumäthylat unter Druck kondensiert werden. Das beim Erkalten des Reaktionsproduktes ausfallende Natriumsalz wird in Wasser gelöst und daraus mittels Säure das Proponal abgeschieden; der Prozeß erfolgt also im Sinne des Schemas:

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ CO\,OC_2H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} HN \\ HN \end{matrix} > CO + C_2H_5O\,Na =$$

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\,Na.N \\ CO\;.\;HN \end{matrix} > CO + 3\,C_2H_5OH \xrightarrow{HCl} \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.HN \\ CO.HN \end{matrix} > CO.$$

Das Proponal „ist geradeso wie Veronal eine farblose krystallinische Substanz, schmilzt bei 145° (korrigiert), löst sich in ungefähr 70 T. kochendem Wasser und in 1640 T. Wasser von 20°. Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter. In verdünnten Alkalien ist es außerordentlich leicht löslich". In 0.75%iger Sodalösung löst es sich noch zu etwa 1% (bei 40°). Leicht löslich ist das Proponal ferner in Alkohol, Äther und Chloroform. Die markantesten Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen des Proponals und des Veronals ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle:

Lösungsmittel	Proponal	Veronal
Wasser von 20°	1:1640	1:145
Siedendes Wasser	1:70	1:12
0.75%ige Sodalösung (bei 40°)	etwa 1:100	etwa 2:100
Chloroform	etwa 5.5:100	etwa 0.4:100

Proponal löst sich ferner leicht in konzentrierter Schwefelsäure; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheidet es sich wieder ab. Aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung krystallisiert das Proponal

beim Erkalten wieder aus; die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als solide, meist beiderseits zugespitzte Prismen.

Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer; immerhin ist die Azidität des Proponals stark genug, um aus Ferrocyankaliumlösung beim Kochen Cyanwasserstoff frei zu machen, wobei sich die Lösung gleichzeitig trübt; Veronal besitzt die gleiche Eigenschaft.

Mit diesem letzteren teilt das Proponal auch sonst die meisten chemischen Reaktionen.

Beim Eintragen in schmelzendes Ätzkali spaltet es Ammoniak ab; die erkaltete Schmelze läßt beim Ansäuern CO_2 entweichen, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Fettsäuren auf. Der Prozeß verläuft im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$(C_3H_7)_2C\left\langle\begin{matrix}CO.HN\\CO.HN\end{matrix}\right\rangle CO + 5\,KHO = (C_3H_7)_2CH.COOK + 2\,CO_3K_2 + 2\,NH_3$$

Intermediär bildet sich hierbei Dipropylmalonsäure, die bei der hohen Temperatur unter Abspaltung von CO_2 in Dipropylessigsäure übergeht, während der Harnstoff zu CO_2 und NH_3 zersetzt wird.

Gegen Oxydantien ist Proponal sehr beständig. Mit dem Veronal gemeinsam hat es die beiden folgenden Reaktionen:

Millons Reagens erzeugt in der mit Salpetersäure angesäuerten heißen wässerigen Lösung des Proponals einen weißen voluminösen Niederschlag, der sich im Überschuß des Reagens löst. Denigès Reagens (Merkurisulfat) gibt ebenso eine weiße Fällung.

Dagegen unterscheidet sich Proponal von Veronal durch folgende Reaktion:

0.1 g Veronal werden in 3 ccm 1%iger Natronlauge gelöst, andrerseits versetzt man 1 ccm 5%ige Quecksilberchloridlösung mit 5 Tropfen offizineller Natronlauge. Beim Mischen der beiden Lösungen löst sich das Quecksilberoxyd in der Veronallösung klar auf; beim Aufkochen entsteht eine Trübung, und allmählich scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als solide, beiderseits zugespitzte Prismen erscheint.

Wird der Versuch mit 0.1 g Proponal in ganz analoger Weise vorgenommen, so löst sich das Quecksilberoxyd nicht völlig auf; beim Erhitzen der gelben Suspension verschwindet jedoch die gelbe Farbe, und es scheidet sich sofort ein anfangs flockiger, später pulveriger weißer Niederschlag aus, der bei starker Vergrößerung solide, anscheinend reguläre Krystalle darstellt.

Wie Veronal ist auch Proponal leicht und ohne Rückstand sublimierbar.

Die Identität des Präparates wurde durch eine Analyse bestätigt.

Es ergaben 0.1900 g Substanz 21.6 ccm N bei 19° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
13.23% N	13.06% N.

Für die Aufnahme in das Arzneibuch wird die folgende Fassung vorgeschlagen:

Acidum dipropylobarbituricum — Proponal.

Weißes, schwach bitter schmeckendes krystallinisches Pulver vom Schmp. 145°. Proponal ist kaum löslich in kaltem Wasser, löst sich aber in 70 T. siedendem Wasser. Ferner ist es leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

0.05 g Proponal werden in 5 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit 2 Tropfen Salpetersäure mit 1 ccm Millons Reagens versetzt: es entsteht eine starke weiße Fällung.

Beim Eintragen von 0.2 g Proponal in schmelzendes Ätzkali entwickelt sich Ammoniak; beim Ansäuern der erkalteten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlendioxyd und der Geruch nach Fettsäure tritt auf.

Proponal soll ohne Rückstand flüchtig sein.

Vorsichtig aufzubewahren!

Literatur: E. Fischer und J. v. Mering, Über eine neue Klasse von Schlafmitteln. Ther. d. Gegenw., 1903, 3. — Dieselben, Über Proponal, ein Homologes des Veronal. Med. Klin., 1906, 52. — Koren, Proponal. Pharmacia, Tidskr. for Kemi og Farm., 1906, 2. — Bresler, Proponal. Psychiatr.-neurolog. Wochenschr., 1906, 6. — Hoppe, Die Anwendung des Proponals bei der Behandlung von Epileptikern. Psychiatr.-neurolog. Wochenschr., 1906, 6. — Ehrcke, Versuche mit neuen Schlafmitteln. Psychiatr.-neurolog. Wochenschr., 1906, 8. — Kalischer, Über das Schlafmittel Proponal. Neurolog. Zentralbl. 1906, März. — Stein, Das Proponal, ein neues Schlafmittel. Prager med. Wochenschr., 1906, 10. — Mörchen, Bericht über Versuche mit Proponal. Münchener med. Wochenschr., 1906, 16. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1905, 4.

8. Über Sajodin.[1]

Von F. Zernik.

Die gebräuchlichen anorganischen Jodide besitzen bekanntlich ein sehr ausgedehntes Indikationsgebiet und gehören mit zu den meist angewendeten Arzneimitteln. Sie sind indes nicht frei von üblen Nebenwirkungen, die — unter Umständen schon nach minimalsten Gaben eintretend — sich äußern in Hautaffektionen, dem sogen. „Jodschnupfen", Verdauungsstörungen usw., Erscheinungen, die unter dem Namen „Jodismus" zusammengefaßt werden.

Mit dem Einsetzen der modernen Arzneimittelbewegung kamen deshalb auch eine große Anzahl organischer Jodpräparate auf den Markt, die sich vor den anorganischen Jodiden ceteris paribus durch das Fehlen jener Nebenerscheinungen auszeichnen sollten. Von ihnen vermochte sich indes lediglich das 1898 von Winternitz in den Arzneischatz eingeführte Jodipin auf die Dauer zu halten.

Jodipin, ein Jodadditionsprodukt des Sesamöls, wurde früher dargestellt durch Einwirkung von Chlorjod, neuerdings von naszierendem Jodwasserstoff (D. R.-P. 159 748) auf Sesamöl, und gelangt in den Handel mit einem Jodgehalt von 10% und von 25%. Ein Nachteil des sonst recht brauchbaren Präparates ist seine ölige Konsistenz und sein wenig ansprechender Geschmack, an dem viele Patienten Anstoß nahmen. Seit

[1] Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 101.

Beginn dieses Jahres wird das Jodipin deshalb auch unter dem Namen „Jodipinum solidum", mit dem Eiweißpräparat Roborat emulgiert, in fester Form dargestellt.

Ebenfalls zu Beginn dieses Jahres veröffentlichten E. Fischer und J. v. Mering in der „Mediz. Klin.", Nr. 7 einen Aufsatz „Über eine neue Klasse von jodhaltigen Mitteln", die in Wasser unlöslichen Salze der hochmolekularen Monojodfettsäuren mit Calcium, Strontium oder Magnesium.

Von ihnen wurde, weil es sich am leichtesten rein darstellen ließ, das Calciumsalz der Monojodbehensäure für therapeutische Zwecke ausgewählt. Unter dem Namen „Sajodin" (kombiniert aus Sapo und Jod, weil das Präparat in der theoretischen Zusammensetzung Ähnlichkeit mit der Konstitution der Seifen besitzt) wird es von den Elberfelder Farbenfabriken und den Höchster Farbwerken in den Handel gebracht. Über seine therapeutische Wirksamkeit liegen bereits zahlreiche Veröffentlichungen von namhafter medizinischer Seite vor, die sich überwiegend recht günstig über das neue Präparat aussprechen. Als besonderer Vorzug wird hervorgehoben, daß das Mittel leicht resorbierbar, gut bekömmlich und völlig geschmackfrei ist. Jodismus wurde nach Sajodin nur in wenigen vereinzelten Fällen beobachtet. Die Dosierung ist im allgemeinen die gleiche wie die des Jodkaliums.

Die dem Sajodin zugrunde liegende Monojodbehensäure ist in der chemischen Literatur bereits bekannt. Alexandroff und Saytzeff („Journ. f. prakt. Chem.", 49, 58) erhielten sie als Öl durch Behandeln von 100 T. Erukasäure (einer ungesättigten, im Rüböl, fetten Senföl u. a. vorkommenden Fettsäure) mit 100 T. Jod und 10 T. Phosphor und 20—30 ccm verdünnter Jodwasserstoffsäure erst in der Kälte, dann in der Wärme des Wasserbades. Wie mir der Erfinder des Sajodins mitteilt, enthält aber dieses Präparat stets Phosphor, und das gleiche ist der Fall, wenn die Jodbehensäure nur mit starkem Jodwasserstoff bereitet wurde, bei dessen Darstellung Phosphor in Verwendung kam.

Die bisherigen Angaben über die Darstellung des Sajodins beschränken sich darauf, daß die „durch Anlagerung von phosphorfreiem Jodwasserstoff" an die Erukasäure des Rüböls gewonnene Monojodbehensäure übergeführt wird in ihr Calciumsalz $(C_{22}H_{43}O_2J)_2Ca$.

Dieses wird beschrieben als „ein geruch- und geschmackloses Pulver, das 26% Jod und 4.1% Calcium enthält. Vor Tageslicht geschützt, hält es sich unverändert. Am Lichte wird es oberflächlich gelb, ohne aber eine tiefergehende Zersetzung zu erfahren. In Wasser ist Sajodin ganz unlöslich. Beim Erhitzen entwickelt es reichlich Joddämpfe". (Prospekt der Fabriken.)

Weitere Angaben finden sich in der „Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.", 1906, S. 14:

„In der Asche, die aus Calciumkarbonat (vergl. unten) besteht, weist man das Calcium mit den bekannten Reagentien nach.

Wird Sajodin mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so zersetzt es sich unter Braunfärbung; auf Zusatz von Chloroform wird dieses violett gefärbt. Dagegen darf eine wässerige Ausschüttelung des Präparates nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Salpetersäure an Chloroform kein Jod abgeben, also das Chloroform nicht violett färben."

Soweit die Literaturangaben.

Die Untersuchung des Sajodins im hiesigen Institut ergab nun aber das Resultat, daß der Jodgehalt der einzelnen Präparate ziemlichen Schwankungen unterlag.

Einige der untersuchten Muster Sajodin zeigten einen Mindergehalt von mehreren Prozenten Jod und gleichzeitig einen, wenn auch geringen Mehrgehalt an Calcium, auch gaben die Präparate mit Chloroform mehr oder minder trübe Lösungen. Bei sämtlichen untersuchten Proben war außerdem ein Feuchtigkeitsgehalt von 1.5—1.8% festzustellen.

Von diesen Befunden wurde seitens des Institutes dem Erfinder des Sajodins, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Emil Fischer, Mitteilung gemacht.

Dieser setzte sich daraufhin mit den darstellenden Fabriken in Verbindung und veranlaßte, daß fortan ein Präparat mit einem bestimmten garantierten Mindestgehalt an Jod in den Handel kommt. Als dieser Mindestgehalt wurden festgesetzt 24.5% Jod; er bezieht sich auf ein bei 100° getrocknetes Sajodin, da das Handelspräparat stets 1—2% Wasser, in der Regel 1.7—1.8% enthält.

Die Darstellung eines Sajodins mit dem theoretischen Jodgehalte, wie es im kleinen wohl erhalten werden kann, ist für die Fabriken im großen mit technischen Schwierigkeiten verknüpft, die das Mittel erheblich verteuern würden. Der geringe Feuchtigkeitsgehalt ist bedingt durch Hygroskopizität des Präparates.

Die weiterhin mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich auf ein aus dem Handel bezogenes Sajodin, wie es nunmehr von den Fabriken geliefert wird (speziell handelt es sich um Elberfelder Präparate oberhalb der Kontrollnummer 15214).

Dieses Sajodin ist ein weißes, schwer benetzbares, sich fettig anfühlendes Pulver, das an Wasser weder in der Kälte noch in der Wärme lösliche Anteile abgibt. 0.5 g Sajodin lösen sich in 10 ccm Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei gelindem Erwärmen zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit, aus der sich nach 24stündigem Stehen eine geringe Menge eines grauweißen, im wesentlichen aus Calciumkarbonat bestehenden Niederschlages absetzt. Wird die Lösung mit etwas Bromwasser geschüttelt, so färbt sie sich violett. Kalter Alkohol und Äther lösen Sajodin kaum, leichter heißer Alkohol, ebenso heißer Essigäther; beim Erkalten scheidet sich das Gelöste größtenteils wieder aus. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich Sajodin oberflächlich gelb.

Beim Erhitzen des Präparates für sich entweichen zunächst reichliche Joddämpfe; die schließlich zurückbleibende Asche besteht aus Calciumkarbonat und Calciumjodid (nicht Calciumkarbonat allein, s. o.).

Eine Prüfung des Präparates auf Chlor verlief negativ. Beim Erhitzen auf 100° entwichen 1.59% Feuchtigkeit. Zur Bestimmung des Calciums wurde die Asche mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach dem Übersättigen mit Ammoniak das Calcium als Oxalat aus der Lösung gefällt und als CaO gewogen; es ergaben 0.5200 g bei 100° getrockneten Sajodins 0.0314 g CaO = 4.32% Ca.

Die Bestimmung des Jodgehaltes kann nach der bekannten Methode von Carius erfolgen. Mit Rücksicht darauf aber, daß der praktische

Apotheker diese Methode auszuführen meist nicht in der Lage ist, wurde eine titrimetrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, die zwar umständlicher ist als die Jodbestimmung nach Carius, sich dafür aber im Apothekenlaboratorium ausführen läßt. Die Resultate stimmen mit den nach Carius vorgenommenen Analysen gut überein. Diese Methode besteht darin, daß 0.5—1 g Sajodin mit alkoholischer Kalilauge verseift werden; nach dem Verjagen des Alkohols wird der erkaltete Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, welcher zur Zersetzung etwa gebildeten jodsauren Kaliums etwas Natriumsulfit zugesetzt wurde, und in einen Schütteltrichter gespült. Nach Ausschüttelung der abgeschiedenen Fettsäuren mit Äther wird in wässeriger Lösung das Jod nach Volhard titriert. Die genaueren Einzelheiten der Methode sind aus dem weiter unten folgenden Entwurfe für eine etwaige Aufnahme des Sajodins ins Arzneibuch zu ersehen. Ebensogut kann natürlich das abgeschiedene Jodsilber auch gravimetrisch bestimmt werden.

Es wurden erhalten:

nach Carius:

0.1913 g bei 100° getrocknetes Sajodin ergaben 0.0866 g AgJ = 24.46% J;

titrimetrisch:

1.0004 g bei 100° getrocknetes Sajodin verbrauchten 19.22 ccm $\frac{n}{10}$ Silberlösung = 24.42% J.

Für das Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

Calcium monojodobehenicum — Sajodin.

Weißes, etwas fettig sich anfühlendes Pulver ohne Geruch und Geschmack; unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in Chloroform. Werden 0.25 g Sajodin in 5 ccm Chloroform unter Umschütteln und gelindem Erwärmen gelöst und zur Klärung der Lösung mit 1 bis 2 Tropfen absolutem Alkohol versetzt, so soll die Flüssigkeit höchstens opalisierend getrübt sein und nach 24 Stunden einen nur sehr geringen Bodensatz abgeschieden haben. Beim Erhitzen von 0.1 g Sajodin auf dem Platinblech entweichen violette Dämpfe; der Rückstand, in verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak übersättigt, gibt mit Ammoniumoxalatlösung eine weiße Fällung.

0.5 g Sajodin werden mit 10 ccm heißem Wasser angeschüttelt; das Filtrat soll Lackmuspapier nicht verändern, auf Zusatz eines Tropfens Silbernitratlösung sich nicht trüben und beim Verdunsten einen Rückstand nicht hinterlassen.

Beim Erhitzen auf 100° soll 1 g Sajodin höchstens 0.02 g an Gewicht verlieren.

1 g bei 100° getrocknetes Sajodin wird in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 50 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge 1/2 Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt und sodann nach Entfernung des Steigrohres der Alkohol verdampft. Der erkaltete Rückstand wird mit 40 T. eines Gemisches aus 2 T. Salpetersäure und 4 T Wasser aufgenommen, dem vorher ein Körnchen Natriumsulfit zugesetzt wurde, und mit Hilfe eines kleinen Trichters in einen Schütteltrichter übergespült. Hierauf

spült man den Kolben noch zweimal mit je 10 ccm jenes Säuregemisches, sodann zweimal mit je 20 ccm Äther nach, gibt die Spülflüssigkeit ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt kräftig um. Nach Trennung der beiden Schichten wird die wässerige Schicht durch ein angefeuchtetes Filter von 8 cm Durchmesser in einen geeigneten Kolben filtriert, der Äther noch zweimal mit je 10 ccm Wasser nachgewaschen und die Waschwässer nach Filtration durch das gleiche Filter mit dem ersten Filtrat vereinigt. Das Filter wird noch mit heißem Wasser 3—4 mal ausgewaschen und der Kolben samt Inhalt zur Verjagung des gelösten Äthers kurze Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Erkalten werden hinzugesetzt 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung und 25 ccm $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung. Zur Rücktitration des nicht verbrauchten Silbers sollen höchstens 6 ccm $\frac{n}{1}$ Rhodanammoniumlösung erforderlich sein.[1])

Vor Licht geschützt aufzubewahren!

Wichtigste Literatur bis 1. Dezember 1906:

Fischer u. v. Mering, Mediz. Klinik, 1906, 7. — Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, pag. 13. — Roscher, Mediz. Klinik, 1906, 7. — Mayer, Dermatol. Ztschr., 1906, 3. — Eschbaum, Mediz. Klinik, 1906, 18. — Koch, Therap. d. Gegenw., 1906, 6. — Lublinski, Ther. Monatsh., 1906, 6. — Cramer, Ztschr. f. Krankenpfl., 1906, 7. — Hager, Heilkunde, 1906, 8. — Junker, Münch. med. Wochenschr., 1906, 35. — Géronne u. Marcuse, Therap. d. Gegenwart, 1906, 12.

9. Sulfopyrin.[2])

Von F. Zernik.

I.

Nachdem gegen Ende des Jahres 1905 das bekannte Verbot der freihändigen Abgabe von Migränin in den Apotheken erlassen worden war, tauchte eine Anzahl Ersatzmittel für jenes Mittel auf dem Markte auf.

Unter anderem wurde auch von der Firma Ebert & Meincke, Apotheker, Fabrik pharmazeutischer und diätetischer Präparate, Bremen, ein derartiges Präparat unter dem Namen Sulfopyrin in den Handel gebracht.

Über das Mittel liegen klinische Mitteilungen bisher überhaupt noch nicht vor. In der pharmazeutischen Fachpresse dagegen finden sich zwei eingehendere Notizen über Sulfopyrin.

Nach Apoth.-Ztg., 1906, 15, ist Sulfopyrin „das Antipyrinsalz der Paraamidobenzolsulfonsäure. Die Paraamidobenzolsulfonsäure ist seit langem bekannt als ungiftiges Heilmittel bei akutem Schnupfen, Jodismus, akuten und chronischen Katarrhen der Luftwege etc. und wird nach Ehrlich und Valentin in einmaligen Dosen von 2—5 g oder als Tagesdosen von 10 g genommen. Sie kommt daher vor allem in Betracht als Ersatz für das Koffeïn, welchem Bestandteile des Migränins angeblich hauptsächlich das Abgabeverbot zu verdanken ist; ferner gelingt es mit ihrer Hilfe, das Antipyrin in die Form eines Salzes zu bringen, wodurch die Hauptbedingung für einen Migräninersatz erfüllt wird.

[1]) Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze; theoretisch sind erforderlich 5.8 ccm; 6 ccm entspr. 24.13% Jod.

[2]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 53.

Im Aussehen, im Geschmack und in der Wirkung ist das Sulfopyrin dem Migränin durchaus ähnlich. Es bildet ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver, welches sich in Wasser leicht löst. Die Einzeldosis ist 1 g und kann in einem halben Weinglas Wasser gelöst, mehrere Male täglich genommen werden.

Für das Wort „Sulfopyrin" ist Wortschutz, für das Herstellungsverfahren Patentschutz angemeldet worden."

In der Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, 1, werden diese Angaben durch „Mitteilungen der Darstellerin" noch ergänzt:

„. . . . . Darstellung: Die Darstellung des Sulfopyrins erfolgt fabrikmäßig nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren, über das zunächst noch Stillschweigen bewahrt wird.

Formel: $C_6H_4(NH_2)HSO_3 . C_{11}H_{12}N_2O$. (?)

Eigenschaften: Sulfopyrin ist ein weißes, geruchloses Krystallpulver, das säuerlich bitter schmeckt und sich, ohne hygroskopisch zu sein, leicht in Wasser mit saurer Reaktion auflöst, und zwar in 8 T. kaltem Wasser; in heißem Wasser ist es sehr leicht löslich. Dagegen ist es unlöslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure Kryställchen von Paraamidobenzolsulfonsäure ab.

Identitätsreaktionen: Die Identifizierung des Präparates erfolgt durch den Nachweis seiner Komponenten. Wird ein Körnchen Natriumnitrit in 5 ccm Karbolwasser gelöst, 0.1 g Sulfopyrin und 2 Tropfen verdünnte Salzsäure hinzugefügt, so entsteht eine grüne Färbung von Isonitrosodimethylphenylpyrazolon. Setzt man darauf einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, so gibt die Mischung die Ehrlichsche Diazoreaktion, d. h. sie färbt sich schön orangerot. . . . . ."

Weiter sind noch „nach Angaben der Darsteller" einige Proben auf Reinheit des Präparates angegeben; sie sollen die Abwesenheit feststellen von Schwefelsäure, Schwermetallen, anorganischen Verunreinigungen, Koffeïn, Zitronensäure und Weinsäure. Die Aufbewahrung soll vor Licht geschützt erfolgen.

Es mußte auffallen, daß die oben wiedergegebene Formel für das Sulfopyrin in Frage gestellt war, ebenso, daß die Angabe des Schmelzpunktes der Verbindung fehlte.

Eine Untersuchung des Sulfopyrins erschien daher angebracht.

Das zur Untersuchung dienende Präparat war dem Pharmazeutischen Institut seitens der darstellenden Firma bereitwilligst überlassen worden.

Es stellt ein weißes, im Äußeren dem Migränin ganz ähnliches Pulver dar, von säuerlich-bitterem Geschmacke, das sich leicht in Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löst, und zwar bereits in 3 T. Wasser von Zimmertemperatur.

Qualitativ ließen sich in ihm mittels der oben angegebenen Reaktionen nachweisen Antipyrin und Paraamidobenzolsulfonsäure (alias Sulfanilsäure); letztere wurde außerdem noch identifiziert durch Überführung in Benzochinon beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Andere Bestandteile waren im Sulfopyrin nicht vorhanden.

Bei 110° begann das Präparat teilweise zu schmelzen; es setzte sich dabei ein weißer, ungeschmolzener Anteil am Boden des Schmelzröhrchens ab; erst etwa bei 280° begann dieser unter Gasentwicklung und Bräunung der Schmelze zu verschwinden.[1])

Aus der farblosen wässerigen Lösung (1 + 9) wurde durch verdünnte Schwefelsäure eine Abscheidung von Sulfanilsäure nicht erhalten.

Eine warm bereitete, ganz konzentrierte wässerige Lösung von Sulfopyrin hatte sirupöse Konsistenz und gelbliche Farbe; beim Erkalten schieden sich aus ihr farblose Krystalle ab, die aus reiner Sulfanilsäure bestanden, ohne Beimengung von Antipyrin; bei weiterer Konzentration wurden aus der Mutterlauge daneben noch Krystalle von reinem Antipyrin erhalten.

Alkohol, Äther, Essigester und kaltes Chloroform lösten Sulfopyrin teilweise. Der Rückstand bildete ein gelbliches Pulver und bestand aus reiner Sulfanilsäure, in Lösung gegangen war Antipyrin.

Alles das legte die Vermutung nahe, daß im Sulfopyrin lediglich ein Gemisch aus Antipyrin und Sulfanilsäure vorliege.

Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins wurde eine 10%ige wässerige Lösung von Sulfopyrin mit alkoholischer Jodlösung, die vorher gegen eine Lösung von reinem Antipyrin eingestellt war, unter Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung nach Bougault titriert; es ergaben sich dabei 86.37% Antipyrin.

Weiter wurden 2.6840 g Sulfopyrin in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit je 20 g Chloroform dreimal ausgeschüttelt. Es hinterblieben nach dem Abdestillieren des Chloroforms 2.3210 g Antipyrin = 86.47%. Die Identität und Reinheit des so erhaltenen Antipyrins wurde durch Feststellung des Schmelzpunktes konstatiert.

Ferner erforderte eine 10%ige wässerige Lösung von 0.4898 g Sulfopyrin zur Neutralisation 76 ccm $\frac{n}{20}$ Kalilauge (Phenolphthaleïn als Indikator), entsprechend 0.06579 g Sulfanilsäure $C_6H_7NO_3S$ = 13.43%.

Beim Trocknen bei 100° verloren 1.8980 g Sulfopyrin 0.006 g an Gewicht = 0.32% Wasser.

Es enthielt also das Sulfopyrin:

86.37% Antipyrin,
13.43% Sulfanilsäure.
0.32% Wasser.

Für ein Salz der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O . C_6H_4NH_2 . HSO_3$ würden sich berechnen 52.09% Antipyrin und 47.91% Sulfanilsäure.

Vergleichsweise sei erwähnt, daß Migränin nach der bekannten, übrigens längst verlassenen, ältesten Vorschrift durch Zusammenschmelzen von 85 T. Antipyrin, 9 T. Koffeïn und 6 T. Zitronensäure dargestellt wurde (vgl. S. 49).

Es wurde zur Orientierung versucht, ein Sulfanilsäuresalz des Antipyrins darzustellen, indes ohne Erfolg. Von einer warmen wässerigen Antipyrinlösung wird die in Wasser sonst nur wenig lösliche Sulfanil-

[1]) Sulfanilsäure zersetzt sich bei 280—300° unter Verkohlung.

säure in beträchtlicher Menge leicht aufgenommen; eine Lösung in den oben angegebenen molekularen Verhältnissen ließ sich leicht darstellen, beim Erkalten krystallisierte indes die Sulfanilsäure alsbald unverändert wieder aus. Die Anwendung anderer Lösungsmittel führte infolge der verschiedenen Lösungsverhältnisse der beiden Komponenten ebenfalls nicht zum Ziel, ebensowenig ein Zusammenschmelzen, aus den bei Ermittelung des Schmelzpunktes oben erwähnten Gründen.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung ist: Sulfopyrin ist nicht das Antipyrinsalz der Paraamidobenzolsulfonsäure, vielmehr ein Gemisch aus rund 86.5 T. Antipyrin und 13.5 T. Sulfanilsäure.

II.[1]

In Nr. 53 der Apotheker-Zeitung erklärte ich auf Grund meiner Untersuchungen: Sulfopyrin ist nicht, wie seitens der Darsteller angegeben, das Antipyrinsalz der Sulfanilsäure, das 52.09% Antipyrin und 47.91% Sulfanilsäure enthalten müßte, sondern ein Gemisch aus rund 86.5 T. Antipyrin und 13.5 T. Sulfanilsäure (s. vorstehende Mitteilung).

Hiergegen hat die darstellende Firma Ebert & Meincke-Bremen in Nr. 56 der Apotheker-Zeitung Einwände erhoben.

Sie gibt zwar zu, daß es ihr „sehr wohl bekannt war, daß die beiden Komponenten des Sulfopyrins sich nur lose verbunden hatten und leicht dissoziierten, auch daß sie sich nicht in molekularen Mengen verbunden hatten“ (sic!), sie behauptet indes nach wie vor, daß im Sulfopyrin eine chemische Verbindung vorliege, räumt jedoch gleichzeitig die Möglichkeit ein, daß es sich um kein Salz handle, daß vielmehr „die Bindung beider Komponenten auch in einer anderen als der COOH-Gruppe stattgefunden habe“.

Die Darsteller stützen ihre Angaben auf folgendes: 1. „Ein Gemisch beider Komponenten zeigt ein stark abweichendes Verhalten in bezug auf Aussehen, Geschmack und Löslichkeit.“

Hierzu bemerke ich: Ein lediglich durch Verreiben dargestelltes Gemisch von 86.5 T. Antipyrin und 13.5 T. Sulfanilsäure ist rein weiß und löst sich in 3 T. kaltem Wasser nur teilweise unter Hinterlassung ungelöster Sulfanilsäure.

Die Lösung erfolgt aber leicht in der Wärme; dampft man diese Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und pulvert den Rückstand, so resultiert ein ganz schwach gelblich gefärbtes Pulver, das sich leicht in 3 T. kaltem Wasser löst, genau wie Sulfopyrin.

Ganz analog verhält sich bekanntlich auch das Migränin: ein durch einfaches Mischen bereitetes Präparat wird leicht feucht, während ein durch Lösen und nachfolgendes Eindampfen erhaltenes trocken bleibt.

Weder das durch einfaches Mischen noch das durch Eindampfen dargestellte Antipyrin-Sulfanilsäure-Gemisch unterscheiden sich vom Sulfopyrin durch den Geschmack.

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 58.

2. „Reine Sulfanilsäure löst sich erst in 115 T. Wasser, während die an das Antipyrin gebundene sich schon im Verhältnis 1:10 löst.“

Wie ich wiederholt erwähnte, löst sich Sulfopyrin bereits in 3 T. kaltem Wasser. Im übrigen ist es eine bekannte Tatsache, daß Antipyrin (ähnlich wie Natriumsalizylat, Chloralhydrat usw.) das Lösungsvermögen vieler organischer Stoffe erhöht. So ist beispielsweise das Santessonsche Chinopyrin eine Lösung von 3 T. Chinin. hydrochlor. und 2 T. Antipyrin in 6 T. Wasser; auch das Migränin mit seinen rund 9% Koffeïn sei erwähnt.

3. Als Hauptbeweis dafür, daß Sulfopyrin eine chemische Verbindung sei, führen die Darsteller endlich an, daß eine unter gelindem Erwärmen bereitete 50%ige wässerige Lösung des Präparates bei einer Temperatur von 20° auf Zusatz von Schwefelsäure krystallinische Sulfanilsäure ausscheidet. „Die Sulfanilsäure wird durch die stärkere Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, muß also vorher gebunden gewesen sein.“

Die Ausscheidung tritt allerdings ein, sie erfolgt indes auch ohne Zusatz von Schwefelsäure bei 20° durch einfaches Reiben der Gefäßwandungen mit dem zwecks Feststellung der Temperatur eingeführten Thermometer. Bei niedrigerer Temperatur tritt sie sogar spontan ein.

Genau so verhält sich das, wie oben beschrieben, durch Eindampfen gewonnene Präparat.

Daß ich in einer 10%igen Lösung des Sulfopyrins mit Schwefelsäure keine Abscheidung von Sulfanilsäure erhalten konnte, führen die Darsteller darauf zurück, daß die von mir angewandte Lösung zu stark verdünnt war. „Wird die einem Gramm Sulfopyrin entsprechende Menge Sulfanilsäure in 10 ccm heißem Wasser gelöst, so werden sich selbst nach Stunden bei Zimmertemperatur, oder sagen wir besser bei 20° C, keine Krystalle ausscheiden. Mithin ist auch nicht zu verlangen, daß sich die Krystalle auch aus der Sulfopyrinlösung unter gleichen Verhältnissen ausscheiden sollen.“

Eine solche Lösung von 0.13 g Sulfanilsäure in 10 ccm heißem Wasser scheidet nach kurzer Zeit bei 20° sehr wohl Krystalle ab, wie ich zur Richtigstellung bemerken möchte. Im übrigen verweise ich auf das unter 2. Gesagte.

Betreffs der Darstellung eines „sulfanilsauren Antipyrins in molekularen Verhältnissen“ habe ich in meiner Publikation lediglich festgestellt, daß es nach den einfachen Methoden, nach denen sich für gewöhnlich Antipyrinsalze bilden, nicht darstellbar ist; damit ist selbstverständlich nicht gesagt, daß das Präparat überhaupt nicht existenzfähig wäre bzw. nicht vermittelst eines besonderen technischen Effekts erhalten werden könnte.

Gegen die Möglichkeit, daß im Sulfopyrin etwa ein Gemisch von sulfanilsaurem Antipyrin mit Antipyrin vorliege, spricht die Tatsache, daß beim Behandeln des Präparates mit kaltem Chloroform das Gesamt-Antipyrin in Lösung geht, während reine Sulfanilsäure zurückbleibt. Eine Dissoziation ist hier doch wohl ausgeschlossen.

Ein elementares chemisches Grundgesetz besagt: In einer chemischen Verbindung vereinigen sich die Stoffe miteinander in festen und unabänderlichen Gewichtsverhältnissen.

Die Zahlen, die die Analyse des Sulfopyrins ergab, stehen in absolut keinem stöchiometrischen Verhältnisse zueinander.

Unter diesen Umständen bin ich nicht in der Lage, meine früheren Ausführungen irgendwie einzuschränken.

III.

Beta-Sulfopyrin.[1]

In Nr. 53 des Jahrganges 1906 der Apotheker-Zeitung veröffentlichte ich die Resultate der Untersuchung des Sulfopyrins, das von der Firma Ebert & Meincke-Bremen als angebliches sulfanilsaures Antipyrin in den Handel gebracht und als Ersatz des Migränins empfohlen wurde.

Ich stellte damals fest, daß Sulfopyrin keine chemisch einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch aus rund 86.5 T. Antipyrin und 13.5 T. Sulfanilsäure.

Die seitens der darstellenden Firma in Nr. 56 der Apotheker-Zeitung dagegen erhobenen Einwände wies ich in Nr. 58 als nicht stichhaltig zurück.

In jener Erwiderung sagte die Firma Ebert & Meincke unter anderem, „daß ein sulfanilsaures Antipyrin in molekularen Verhältnissen sehr wohl darstellbar[2]) und auch von uns dargestellt worden ist. Nur kann dasselbe auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften nicht in Form abgeteilter Pulver dispensiert werden, und werden wir dasselbe in Bälde in einer anderen Form herausbringen."

Ende vorigen Jahres nun wurde seitens der Firma ein Beta-Sulfopyrin genanntes Präparat in den Handel gebracht.

In der pharmazeutischen Fachpresse finden sich über die Zusammensetzung des Mittels keine Angaben; dagegen entdeckte ich in Nr. 49 der Ärztl. Mitteilungen nebst Anzeiger, 1906, ein Referat über eine Arbeit von Dr. Neumann-Bautzen, in welcher dieser das Beta-Sulfopyrin als Mittel gegen Jodismus, ferner aber auch bei Katarrhen der Atmungsorgane überhaupt empfiehlt — in Dosen von 1 g 4—5mal täglich. Hier heißt es unter anderem auch: „Beta-Sulfopyrin besteht aus ca. 50% Sulfanilsäure und ca. 50% Pyrazolonum phenyldimethyl."

Für sulfanilsaures Antipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$, würden sich berechnen 52.09% Antipyrin und 47.91% Sulfanilsäure.

Die Vermutung lag also nahe, daß in dem Beta-Sulfopyrin das seinerzeit angekündigte wirkliche sulfanilsaure Antipyrin zu suchen sei.

Das aus dem Handel in unverletzter Originalpackung bezogene Präparat war ein weißes Pulver, äußerlich dem Sulfopyrin ganz ähnlich; es löste sich indes leichter in Wasser als dieses, nämlich bereits in etwa $1\frac{1}{2}$ Teilen; die Lösung reagierte sauer und besaß einen säuerlich-bitteren Geschmack.

Qualitativ ließen sich im Beta-Sulfopyrin nachweisen Antipyrin, Sulfanilsäure und Natrium.

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1907, Nr. 8.

[2]) Was ich übrigens in keiner Weise bestritten hatte!

Durch dreimaliges Ausziehen mit kaltem Chloroform konnte das gesamte Antipyrin herausgelöst werden; nach Abdestillieren des Chloroforms und tunlichstem Verjagen der dem Rückstande noch hartnäckig anhaftenden letzten Spuren des Lösungsmittels wurden erhalten aus

5.009 g Beta-Sulfopyrin 2.1470 g Antipyrin = 42.86%.

Weiter verbrauchten 0.4009 g Substanz 1 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge = 0.01732 Sulfanilsäure, $C_6H_7NO_3S$ = 4.35%.

Eine Bestimmung des Natriums als Sulfat ergab aus

1.5230 g Substanz 0.2490 g SO_4Na_2, entsprechend 0.6836 g sulfanilsaurem Natrium, $C_6H_6NO_3SNa$ = 44.89%.

Beim Erhitzen auf 110° verloren 0.8592 g Beta-Sulfopyrin 0.0694 g an Gewicht = 8.08% Wasser.

Es enthielt also das Beta-Sulfopyrin:

Wasser	8.08%	Sulfanilsaures Natrium	44.89%
Antipyrin	42.86%	Freie Sulfanilsäure	4.35%

Im Beta-Sulfopyrin liegt also das seinerzeit angekündigte sulfanilsaure Antipyrin nicht vor, vielmehr ist es vom chemischen Standpunkt aus zu betrachten als ein Gemisch aus rund 50% sulfanilsaurem Natrium, 45 T. Antipyrin und 5 T. Sulfanilsäure.

---

10. Thephorin.[1]

Von F. Zernik.

Unter dem Namen „Thephorin" hat die chemische Fabrik Hofmann-La Roche & Cie.-Basel ein neues Diuretikum in den Arzneischatz eingeführt.

Thephorin ist Theobrominnatrium-Natriumformiat,

$C_7H_8N_4O_2 . NaOH . HCOONa$.

Der wesentliche Faktor in dieser Verbindung ist das Theobromin. Theobromin, 3.7-Dimethyl-2.6-Dioxypurin

```
         N—CO
         |  |
         CO C—N.(CH3)
         |  ||  >CH
   (CH3)N—C—N//
```

steht dem Koffeïn, 1.3.7-Trimethyl-2.6-Dioxypurin nicht nur chemisch, sondern auch in seiner physiologischen Wirkung nahe.

Auch Koffeïn besitzt starke diuretische Eigenschaften; diese werden indes häufig durch die dem Koffeïn gleichzeitig eigene erregende Wirkung auf das Zentralnervensystem beeinflußt und unter Umständen ganz aufgehoben.

Das Theobromin besitzt diese Wirkung auf das Zentralnervensystem in weit geringerem Grade, gleichzeitig aber wirkt es viel stärker und anhaltender diuretisch als jenes. Noch bedeutend übertroffen wird es in letzterer Beziehung von dem Theophyllin, dem 1.3-Dimethyl-2.6-Dioxypurin, im Handel auch unter dem Namen „Theocin", das indes wieder relativ giftiger ist als Theobromin.

[1] Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 84.

Der therapeutischen Anwendung des letzteren stand hindernd im Wege, daß es sehr schwer in Wasser löslich war und infolgedessen nur langsam zur Resorption gelangte.

Mit Natriumhydroxyd geht Theobromin zwar eine leicht lösliche salzartige Verbindung ein, indes ist diese ihrer stark alkalischen Reaktion und ihrer ätzenden Eigenschaften halber für die arzneiliche Anwendung nicht geeignet.

Dagegen hat sich das im Jahre 1889 von Schroeder unter dem Namen „Diuretin“ in die Therapie eingeführte Theobrominnatrium-Natriumsalizylat, eine leicht lösliche Doppelverbindung, bald Eingang in den Arzneischatz zu schaffen gewußt und auch Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch gefunden.[1])

Die unter Umständen schädlichen Reizwirkungen der Salizylsäure auf Schleimhäute und Nieren veranlaßten dann 1901 die Einführung des Agurins, des Theobrominnatrium-Natriumacetats, in welchem die diuretische Wirkung des Theobromins durch die gleichfalls diuretische des im übrigen reizlosen Acetats unterstützt wurde.

Im Vorjahre wurde dann zum gleichen Zweck empfohlen das Urocitral, angeblich Theobrominnatrium-Natriumzitrat von der Zusammensetzung

$$C_7H_7N_4O_2Na . C_3H_4(OH)(COONa)_3;$$

wie ich in „Apotheker-Zeitung“ 1905, 77 nachwies, ist dieses Präparat indes als keine einheitliche Verbindung zu betrachten, sondern vermutlich als ein Gemisch verschiedener Doppelsalze, unter denen möglicherweise eine Verbindung

$$3(C_7H_8N_4O_2 . NaOH) . C_3H_4(OH)(COONa)_3$$

vorwiegt.

Im Jahre 1905 wurde das Barutin in den Handel gebracht, nach Angaben der darstellenden Fabrik Theobrominbaryum-Natriumsalizylat. In ihm sollte unter Ausscheidung der Giftigkeit des Baryums dessen blutdrucksteigernde Kraft mit der diuretischen des Theobromins kombiniert sein. Das Präparat enthält außer Theobrominbaryum und Natriumsalizylat noch etwa 10% Chlornatrium und Wasser, kann also als Doppelverbindung im chemischen Sinne nicht bezeichnet werden.

Von sonstigen, zeitweise empfohlenen Theobrominverbindungen seien noch genannt das salizylsaure Theobromin, $C_7H_8N_4O_2 . C_7H_6O_3$, ferner Uropherin, Theobrominlithium-Lithium benzoicum bzw. -salicylicum — beide kaum mehr in Gebrauch — und das neuerdings von Dumesnil Theobromose[2]) genannte Theobrominlithium.

Diesen Präparaten schließt sich als neuestes an das Thephorin, das Theobrominnatrium-Natriumformiat.

In ihm soll das Theobromin unterstützt werden durch die tonisierende und stark diuretische Wirkung des ameisensauren Natriums, wie sie von französischen Forschern, namentlich von Huchard[3]) festgestellt wurde.

[1]) Als Thenasal wird neuerdings in Österreich ein Theobrominnatrium-Natriumsalizylat mit garantiertem Theobromingehalt in den Handel gebracht.

[2]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 130.

[3]) Rev. de Thérap., 1905, 7.

Das Thephorin ist von Maaß pharmakologisch untersucht worden.[1]) Danach ist Thephorin nach den im Tierversuch gemachten Erfahrungen „außerordentlich geeignet, in die Reihe der schon bekannten Diuretika als vollwertige Komponente einzutreten. Wie weit es den bisherigen überlegen sein wird, können natürlich erst Versuche am Krankenbett lehren.“

Die Dosierung dürfte der des Diuretins gleichkommen; die Fabrik gibt an: Dreimal täglich 1 g für Erwachsene.

Für die Darstellung des Thephorins geht man nach D. R.-P. 172932 „von reinem Theobrominnatrium und reinem ameisensauren Natrium aus. Zur Gewinnung des ersteren wird Theobromin in einem geringen Überschuß der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung mit dem sechs- bis achtfachen Volumen Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Theobrominnatrium wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Zur Darstellung von wasserfreiem Natriumformiat neutralisiert man am besten starke Natronlauge mit Ameisensäure bis zur schwach sauren Reaktion, dampft die filtrierte Lösung vollständig ein und trocknet den Rückstand bei 120°. 70.1 T. Theobrominnatrium werden in 200 T. Wasser gelöst, worauf man eine Lösung von 23·5 Teilen wasserfreiem Natriumformiat in 50 T. Wasser zugibt und das Gemisch nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft.“

Das so erhaltene Präparat wird beschrieben[2]) als „weißes Pulver von salzig-bitterem Geschmack, das sich mit alkalischer Reaktion leicht in Wasser löst; besonders leicht geht die Lösung in ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser vor sich. Klare Lösungen trüben sich an der Luft unter dem Einfluß der Kohlensäure derselben schnell“.

Zur Identifizierung des Präparates wird an der genannten Stelle folgendes angegeben: „Die wässerige Lösung wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das ausgefällte Theobromin abfiltriert und mit Chlorwasser abgeraucht. Der verbleibende Rückstand gibt mit Ammoniak die bekannte typische violettrote Färbung. Im Filtrat kann man die Ameisensäure durch Reduktion von Silberlösung nachweisen, der Nachweis des Natriums wird durch die Flammenfärbung erbracht.“

Das zur diesseitigen Untersuchung vorliegende Präparat war dem Pharmazeutischen Institut von der darstellenden Firma selbst in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden. Es befand sich in unverletzter Originalpackung.

In seinem Äußeren und seinen Eigenschaften entsprach es den oben angegebenen Verhältnissen. Eine Prüfung auf fremdartige Beimengungen, insbesondere Koffeïn, verlief negativ.

Beim Erhitzen auf 100° verlor das Präparat 10.01% an Gewicht. Auf die Formel

$$C_7 H_8 N_4 O_2 . NaOH . HCOONa \text{ bzw. } C_7 H_7 N_4 O Na . HCOONa . H_2 O$$

berechnen sich 6.25% H_2O, die hygroskopische Feuchtigkeit des Präparates betrug also 3.76%. Theobrominnatrium-Natriumsalizylat gibt nach Fernau (Pharm. Post, 1905, 5) bei 100° nur das infolge Hygroskopizität angezogene Wasser ab.

[1]) Therap. Monatsh., 1905, 4.
[2]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm., 1906, S. 131.

Der Natriumgehalt wurde bestimmt durch Abrauchen des Thephorins mit Schwefelsäure.

Es ergaben 0.7332 g Thephorin 0.3590 g SO_4Na_2 entsprechend 15.87 %
Berechnet für $C_7H_8N_4O_2.NaOH.HCOONa$ . . . . . . 15.98 %

Zur Bestimmung des Theobromins wurde zunächst eine Stickstoffbestimmung vorgenommen.

Es ergaben 0.0922 g Thephorin 15.2 ccm N bei 14° und 771.5 mm.

Gefunden: 19.69 % N.
Berechnet: 19.47 % N.

Weiter wurde die wässerige Lösung des Präparates mit $\frac{n}{10}$ SO_4H_2 titriert; gefunden wurden dabei 61.7 % Theobromin.

Berechnet: 62.48 % Theobromin.

Die Zusammensetzung des Thephorins entspricht also den angegebenen Verhältnissen.

Der Theobromingehalt läßt sich in Anlehnung an die von Vulpius für das Theobrominum-natrio-salicylicum des D. A. B. IV angegebene Methode auf folgende Weise annähernd feststellen:

Eine Lösung von 2 g Thephorin in 10 ccm Wasser wird mit einigen Tropfen Lackmustinktur und dann mit $\frac{n}{1}$ Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, zweimal mit je 10 ccm kaltem Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Man findet auf diese Weise einen Durchschnittsgehalt von mindestens 59 %.

Vergleichsweise sei hier der Theobromingehalt der neueren Theobrominpräparate und zugleich ihre Dosierung zusammengestellt:

	Theobromin	Dosis
Barutin	25.5 %	0.2—0.5 g mehrmals täglich
Diuretin	49.72 %	0.5—1 „ „ „
Urocitral	52.22 %	0.5—1 „ dreimal täglich
Agurin[1])	58.1 %	1 g dreimal täglich
Thephorin	62.48 %	1 „ „ „

Wie bei allen derartigen Verbindungen ist auch bei der Rezeptur des Thephorins zu beachten, daß jede Säure die Lösung unter Theobrominabscheidung zersetzt. Demgemäß sind die Lösungen zweckmäßig mit vorher ausgekochtem luftfreien Wasser zu bereiten; die Kombination mit Säuren oder sauren Fruchtsäften, auch mit Mucilago Gummi arabici, ist zu vermeiden.

Für die Aufnahme ins Arzneibuch wird folgende Fassung vorgeschlagen:

---

[1]) Unter Zugrundelegung der Formel $C_7H_7N_4O_2Na.CH_3COONa$; von der darstellenden Firma wird diese Formel angegeben und ein Theobromingehalt von 60 %. Für $C_7H_8N_4O_2.NaOH.CH_3COONa$ würden sich 59.59 % Theobromin berechnen.

Theobromino-Natrium-Natrium formicicum — Thephorin.

Weißes, geruchloses Pulver, von süßsalzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmack; sehr leicht löslich in Wasser, besonders beim Erwärmen. Die wässerige Lösung (1 + 4) ist farblos, bläut rotes Lackmuspapier und scheidet, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, Theobromin als krystallinischen Niederschlag ab. In 1 ccm der Lösung erzeugen 10 Tropfen Silbernitratlösung einen weißlichen, gelatinösen Niederschlag, löslich in Ammoniakflüssigkeit; beim Erhitzen färbt sich diese ammoniakalische Lösung dunkel.

10 ccm der wässerigen, nötigenfalls durch Zusatz von Natronlauge aufgehellten Lösung (1 + 4) werden mit 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt; der beim Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand soll auf 1 g Thephorin nicht mehr als 0.005 g betragen.

2 g Thephorin werden in einer Porzellanschale in 10 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst; die Lösung wird mit einigen Tropfen Lackmustinktur und dann mit 7 ccm oder soviel $\frac{n}{1}$ Salzsäure versetzt, daß deutlich saure Reaktion eintritt. Nach einviertelstündigem Stehen wird der ausgeschiedene Niederschlag durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 8 ccm Durchmesser abfiltriert, zweimal mit je 10 ccm kaltem Wasser nachgewaschen, im Filter bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht soll mindestens 1.18 g betragen.

Wird 1 Teil dieses Niederschlages mit 100 Teilen Chlorwasser im Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbroter Rückstand, der bei sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurrot gefärbt wird.

Vorsichtig und vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren!

II. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Spezialitäten und Geheimmitteln.



Seit Bestehen der Abteilung für die Untersuchung von Spezialitäten und Geheimmitteln im Pharmazeutischen Institut gelangten vom Oktober 1903 bis zum 1. Januar 1907 zur Untersuchung

122 Geheimmittel und Spezialitäten.

Es lagen vor:

I.	keinerlei Anhaltspunkte hinsichtlich der Zusammensetzung	bei	46
II.	Angaben seitens der Fabrikanten	„	43
III.	bereits vorher von anderer Seite waren untersucht . . .		33
			122

In 18 Fällen entsprachen die Angaben der Fabrikanten nicht den diesseitigen Untersuchungsergebnissen.

In 14 Fällen wichen die Resultate der Abteilung erheblich von denen anderer Untersucher ab.

Nachfolgend sind die im Institut ausgeführten Analysen der Spezialitäten und Geheimmittel aus dem verflossenen Jahre in alphabetischer Anordnung veröffentlicht.

11. Antineurasthin.[1])

Von J. Kochs.

Unter der Bezeichnung „Dr. Hartmanns Nervennahrung Antineurasthin“ wird in neuester Zeit von der Firma Dr. med. Karl Hartmann, G. m. b. H., Berlin W. 35, ein Präparat auf den Markt gebracht, welches laut der im Verlage obiger Firma erschienenen Broschüre „Das Nervensystem und seine Krankheiten“ — Preis M 1.25 — als Kräftigungsmittel für das Nervensystem im allgemeinen und als Vorbeugungsmittel gegen alle nervösen Schwächezustände anzuwenden ist, und zwar kann es, „wie alle Kräftigungsmittel, unbeschadet der übrigen Behandlung gebraucht werden, da es diese nicht im geringsten stört“.

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 53.

Dr. Hartmanns Antineurasthin besteht aus runden Pastillen à 2 g, die in Blechschachteln zu 24 Stück verpackt sind. Preis pro Schachtel 3 M. Die Pastillen sind nach Bedarf zu nehmen, d. h. so oft der körperliche Zustand es erforderlich erscheinen läßt, vor oder nach größeren Anstrengungen, bei Aufregungszuständen usw. In der Regel sollen 3—4 Pastillen pro Tag genommen werden. Da das Antineurasthin keinerlei schädliche Stoffe enthalten soll, „ist es auch bei starkem Gebrauch vollkommen unschädlich“.

Die Pastillen waren von weißer Grundfarbe mit gelben Anteilen durchsetzt, sie rochen und schmeckten aromatisch, vorwiegend nach Pfefferminzöl, ließen sich zwischen den Fingern zerdrücken und zergingen leicht im Munde. In Wasser waren sie nur teilweise löslich, beim Umschütteln schäumte die Flüssigkeit, sie ließ sich nur unvollkommen filtrieren. Die etwas trübe Lösung schmeckte süß, der ungelöste Rückstand bestand vorwiegend aus den schon erwähnten gelben, flockigen Anteilen.

Es wurden ermittelt:

Wasser bzw. flüchtige Stoffe	7.34%
Stickstoffsubstanz	25.07%
Ätherextrakt	12.70%
Asche	2.20%
Kohlehydrate + stickstofffreie Extraktivstoffe (aus d. Differenz)	52.69%

Außer mit Äther wurden noch 3.89% mittels Alkohol extrahiert. Beide Extrakte wurden nach Juckenack auf Gehalt an Lecithin geprüft (s. Zeitschr. f. Nahrungs- und Genußmittel, 1899 u. 1900), durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Veraschen mit NO_3K und Bestimmung der Phosphorsäure.

Phosphorsäure aus dem Ätherextrakt	0.147%
entsprechend freiem Lecithin	1.61%
Phosphorsäure aus dem Alkoholextrakt	0.247%
entsprechend Lecithin an Vitellin gebunden	2.71%
Gesamtphosphorsäure	0.61%

Zur Feststellung, ob das Lecithin, wie vermutet wurde, der Eisubstanz entstammt, wurde ferner auf Cholesterin geprüft. 10 g wurden mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit Ätzkali versetzt, verseift und vom Alkohol befreit. Der Rückstand bildete mit Wasser eine trübe Lösung, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der ätherlösliche Anteil wurde nochmals gereinigt. Es hinterblieb ein Rückstand, welcher sich durch Krystallform und Reaktion als reines Cholesterin charakterisierte.

Die Zuckerbestimmung nach Allihn ergab 53.10%, berechnet als Milchzucker. Die wässerige Lösung zeigte Rechtsdrehung. Nach Inversion mit Zitronensäure, nach Stokes und Bodmer (Vereinbarungen I,71), welche bekanntlich nur Rohrzucker, aber keinen Milchzucker invertiert, war eine Zunahme an Kupferoxydul nicht eingetreten. Rohrzucker war also nicht zugegen.

Unter dem Mikroskop waren außer vereinzelten Cerealien-Stärkekörnern und wenigen Haarfragmenten keine weiteren organisierten

Pflanzenteile bemerkbar. Die Bestimmung der Stärke und eventuell auch von etwas Dextrin wurde, da sich die Stärke wegen der Anwesenheit des Milchzuckers mit Alkohol nicht in der üblichen Weise abscheiden ließ, nach Mayrhofer, wie sie zur Untersuchung von Wurstwaren angewendet wird, ausgeführt. Gehalt = 1.23%.

Zur weiteren Identifizierung der Bestandteile wurde die Substanz nach dem Ausziehen mit Alkohol mit Wasser 1 Stunde geschüttelt, die Flüssigkeit koliert und filtriert. Verkleisterte Stärke war in dem Filtrat nicht enthalten, Eiweiß nur in Spuren. Auch beim Erwärmen mit Wasser von 60° gingen Eiweißkörper kaum in Lösung. Der auf dem Koliertuch verbliebene Rückstand war gelbbraun, flockig und ließ sich zusammenkneten. Er wurde mit reichlichen Mengen Wasser ausgeknetet (analog der Kleberbestimmung), wobei neben der Stärke in der Hauptsache ein krümeliger, brauner Bodensatz abgeschieden wurde. Dieser war in Wasser nicht löslich, jedoch allmählich beim Erhitzen mit Natronlauge; die Lösung gab die Biuretreaktion. Die abgeschiedene Substanz war daher als ein Eiweißkörper anzusprechen.

Die beim Auskneten zurückgebliebene Masse war von grauer Farbe, elastisch, klebend und etwas fadenziehend, sie bestand aus Kleber. Gehalt etwa 14.5%.

Addiert man die gefundenen Mengen Wasser, Kleber, Milchzucker, Stärke und Asche, so verbleiben 21.8% Restsubstanz. Wird diese als ausschließlich aus trockenem Hühnereigelb bestehend angenommen, so müßten, da Hühnereigelb (Trockensubstanz) nach König durchschnittlich 2.06% Asche besitzt, noch 0.45% Asche hinzugerechnet werden. Es wären also 22.25% trockenes Eigelb vorhanden. Nach Juckenacks eingehenden Untersuchungen (loc. cit; vgl. auch Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin, II, 1905) enthält Hühnereigelb im Mittel 9.35% Lecithin (freies und gebundenes), also auf Trockensubstanz berechnet 19.1%. Wir fanden 1.61 + 2.71 = 4.32% in dem Ausgangsmaterial. Die zu 22.25% berechnete Eigelbsubstanz würde daher einen Gehalt von 19.42% Lecithin gehabt haben. Der Durchschnittsgehalt an Lecithin scheint in vorliegendem Präparate also noch etwas überschritten zu sein.

Außer der Lecithinphosphorsäure ergab die Analyse noch 0.216% P_2O_5. Diese Phosphate dürften teils aus dem Eigelb, teils aber auch aus dem Kleber stammen und als Nukleïnphosphorsäure, Glyzerinphosphorsäure und in Form anorganischer Phosphate vorhanden gewesen sein.

Eigentümlicherweise sind die ätherlöslichen Phosphorverbindungen in vorliegendem Präparat in geringerer Menge als die alkohollöslichen enthalten, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß hier ein getrocknetes Eigelb Verwendung gefunden hat.

Dr. Hartmanns Nervennahrung Antineurasthin ist in der Hauptsache eine Mischung von trockenem Eigelb, Milchzucker und Kleber mit einem geringen Gehalt an Stärke, Dextrin und aromatischen Geschmackskorrigentien.

12. Antipositin.[1])

(2. Mitteilung.[2])

Von F. Zernik.

Vor etwa anderthalb Jahren berichtete ich über eine Untersuchung des damals neu aufgetauchten Entfettungsmittels Antipositin der Firma Dr. med. Wagner & Marlier-Berlin.

Das Präparat hat inzwischen dank der außerordentlichen Reklame, mit der es propagiert wird, in weiteren Kreisen Eingang gefunden.

Über Wert oder Unwert des Mittels zu entscheiden, ist hier nicht der Ort; in dieser Beziehung bleibt das Urteil der Ärzte maßgebend — und da ist es nun Tatsache, daß dem Präparat von ärztlicher Seite mehrfach anerkennende Beurteilung zuteil wird, während andere Ärzte es völlig wirkungslos fanden bzw. nach seinem Gebrauch schwere Nieren- und Blasenreizungen konstatierten.[3])

In schärfster Weise wendet sich auch Neustätter in der Nr. 39 der „Münchener med. Wochenschr." unter der Überschrift „Ärztekaperung für das Antipositin" gegen das Mittel und die „abgeschmackte und gewissenlose Reklame", die mit dem Präparate getrieben wird — unter gleichzeitigem Hinweis auf die in der medizinischen Fachpresse veröffentlichten Warnungen vor dem Antipositin.

Im gleichen Sinne bewegt sich auch die öffentliche Warnung, die der Ortsgesundheitsrat zu Karlsruhe unter dem 10. August v. J. vor dem Mittel erließ.[4])

Darin wird Antipositin charakterisiert als „ein Gemisch aus Weinsäure, Zitronensäure, Weinstein, Kochsalz und doppeltkohlensaurem Natrium; vielleicht enthält es auch Glaubersalz. Das Mittel ist seiner ganzen Zusammensetzung nach wirkungslos, wenn nicht schädlich."

Das von mir seinerzeit untersuchte Antipositin war ein gelbliches Pulver, das sich in Wasser mit saurer Reaktion unter Aufbrausen löste und abgesehen von einer sehr geringen Menge eines nicht näher bestimmbaren ätherlöslichen gelben fettartigen Stoffes im wesentlichen ein Gemisch darstellte aus Weinsäure, Zitronensäure, Natriumchlorid, Natriumbikarbonat oder getrocknetem Natriumkarbonat, einer geringen Menge eines Kaliumsalzes einer der genannten Säuren und möglicherweise auch Natriummalat.

Kurze Zeit darauf berichtete Walter[5]), daß nach seiner Untersuchung Antipositin zusammengesetzt sei aus „Natr. bicarbonic., Natr. sulfuric., Spuren von Natr. chlorat. und einer oder mehreren organischen Säuren, wohl Acid. tartaric. oder Acid. citric.".

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 81.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1905, Nr. 20.
[3]) Vgl. u. a. Wahle, Münchener med. Wochenschr., 1905, 31; Hildebrandt, Ärztl. Mitteil. u. Anz., 1906, 32.
[4]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 67.
[5]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1905, Nr. 35.

Im Sinne dieser Untersuchungen wurden auch die zahlreichen Anfragen in den Fachblättern nach der Zusammensetzung des Antipositins beantwortet.

Neuerdings gibt „Dr. R. in S." im Fragekasten des „Ärztl. Zentral-Anzeigers", 1903, 31, unter Nr. 360 folgendes an: „Dr. med. Wagner & Marliers Antipositin ist eine Komposition von Acid. tartaric. 30.0, Acid. citric. 16.0, Natr. chlorat. 14.0, Natr. carbon. sicc. 36.0, Cremor tartari 4.0, Natr. bicarb. 36.0, Magnes. ust. 5.0."

In Nr. 32 der „Ärztl. Mitteilungen nebst Anzeiger" 1906 berichtet Dr. Hildebrandt-Lüneburg unter der Rubrik „Kurpfuscherei", wie zwei Mißerfolge mit Antipositin in seiner Praxis ihn veranlaßten, das Mittel am eigenen Leibe zu erproben. Er erhielt zu diesem Zwecke von der Firma Dr. med. Wagner & Marlier zwei Dosen Antipositin zugesandt. „Die erste Dose enthielt ein weiches, stark brausendes Salz, die zweite ein gelblich-grünes, fast gar nicht brausendes Gemenge — also zwei ganz verschiedene Mittel. Das machte mich stutzig. Noch mehr aber die Wirkung. Von dem suggerierten Wohlbehagen der ersten vier Tage war keine Spur wahrzunehmen. Von 81.5 kg ist das Körpergewicht auf 83 kg gestiegen trotz magerer Diät etc."

Diese verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung des Mittels veranlaßten mich, eine erneute Untersuchung des Antipositins vorzunehmen.

Das aus dem Großhandel bezogene Untersuchungsobjekt befand sich in einer runden Blechdose, deren äußere Aufmachung sich gegen die frühere wesentlich unterschied.

Der Inhalt bestand in 63 g eines weißen Pulvers von salzigem Geschmack. In Wasser war es unter Aufbrausen löslich; die Lösung reagierte alkalisch.

Qualitativ ließen sich nachweisen Kohlensäure, Chlor, Spuren Phosphorsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Natrium, Kalium und Magnesium. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol ließ sich dem Präparate Weinsäure entziehen, nicht aber Zitronensäure; die letztere konnte in ihm daher nur in gebundener Form enthalten sein. Eine fettähnliche Substanz, wie sie früher (s. o.) gefunden wurde, konnte aus dem vorliegenden Salzgemisch nicht isoliert werden.

Bei der quantitativen Untersuchung wurden gefunden:

Cl	7.19%
CO_2	11.07%
CO_2 (bei 150° entweichend)	9.38%
H_2O („ 150° „)	15.32%
Weinsäure	24.54%
Davon frei	5.79%
Na	20.11%
K	1.75%
Mg	0.21%

Nimmt man an, daß das Magnesium als Magnesia usta, das Kalium als Weinstein und das Natrium außer als Chlorid, Bikarbonat und getrocknetes Karbonat noch als Tartrat, $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$, und als Zitrat, $2C_6H_5O_7Na_3 + 11H_2O$, in dem Antipositin enthalten sind, so

ergibt sich aus den gefundenen Zahlen seine Zusammensetzung in runden Mengen etwa als die folgende:

Natrium citricum	28.5 T.
Natrium tartaricum	20 „
Natrium bicarbonicum	18 „
Natrium chloratum	12 „
Tartarus depuratus	9 „
Acidum tartaricum	6 „
Natrium carbonicum siccum .	6 „
Magnesia usta	0.5 „

Das zur Zeit im Handel befindliche Antipositin ist also — qualitativ und quantitativ — verschieden von dem im Frühjahr 1905 untersuchten. Auf welcher Quelle die von „Dr. R. in S." angegebene, oben erwähnte Vorschrift beruht, und ob die Zusammensetzung des Antipositins, wie es den Anschein hat, seit seiner Einführung öfter gewechselt hat, entzieht sich meiner Kenntnis.

---

13. Antisanguin.[1])

Von J. Kochs.

Unter der Bezeichnung Dr. Schäfers Antisanguin wird durch das chemisch-pharmazeutische Laboratorium Barmen, Unterdörnerstraße 37a, ein „Blutstillungs- und Wundantiseptikum" in den Handel gebracht, das laut Prospekt folgende Vorzüge besitzen soll: „Antisanguin soll weder ätzend noch giftig sein und zugleich stark antiseptisch wirken. Seine vollständige Geruchlosigkeit soll es besonders für Lebensmittelgeschäfte geeignet machen und daher Ersatz bieten für Mittel wie Lysol und Karbol."

Antisanguin soll meist unverdünnt zur Anwendung gelangen.

Der Verkaufspreis beträgt 1 M pro 30 ccm-Flasche.

Jede Flasche war in einen Pappkarton verpackt, der mit dem Amtssiegel „Der Königliche Kreisarzt des Stadtkreises Barmen" verschlossen war.

Antisanguin stellte eine wässerige, geruchlose, etwas trübe Flüssigkeit dar von stark säuerlichem und adstringierendem Geschmack und schwach violetter Farbe. Am Boden der Flasche befand sich etwas Bodensatz aus nadelförmigen Krystallen bestehend.

Die Flüssigkeit reagierte auf Methylorange stark sauer und besaß das sp. Gew. 1.1093.

An anorganischen Bestandteilen enthielt sie nur Tonerde und Schwefelsäure.

Die quantitative Bestimmung ergab:

$SO_3 = 11.384\%$

$Al_2O_3 = 4.858\%$ (berechnet 4.839% Al_2O_3).

Die gefundene Tonerde auf $(SO_4)_3Al_2 + 18\,H_2O$ umgerechnet ergibt:

$$102 : 664.8 = 4.858 : x$$
$$x = 31.60\%$$

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 94.

Der krystallinische Bodensatz löste sich leicht in Alkohol und Äther. Er wurde umkrystallisiert und besaß dann den Schmp. 156° C, seine Lösung färbte sich mit Eisenchloridlösung violett. Antisanguin enthielt somit Salizylsäure; die schwache Violettfärbung dürfte auf die Gegenwart der Salizylsäure und Spuren Eisen zurückzuführen sein.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 10 ccm Antisanguin mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt. Nach vorsichtigem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Rückstand, der in Wasser heiß gelöst und mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge titriert wurde.

Verbraucht 0,38 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge,
entsprechend 0.26% Salizylsäure.

Salizylsäure selbst ist bekanntlich nur zu 0.2% in kaltem Wasser löslich, ein Teil mußte sich daher ungelöst als Bodensatz vorfinden.

Weitere wesentliche Bestandteile wurden nicht gefunden.

Dr. Schäfers Antisanguin besteht demnach aus rund 30 g Aluminium sulfuric., 0.25 g Acid. salicylic. und 69.75 g Wasser.

---

14. Augenwol. [1])

Von **J. Kochs.**

Die Firma Karl Burau, Berlin S., Luisen-Ufer 11, vertreibt unter der Bezeichnung „Augenwol, das neue Mittel" eine Flüssigkeit, welche „zur Stärkung der Augen und infolgedessen auch zur Besserung des Augenlichtes" dienen soll.

Der Versand geschieht nur direkt durch genannte Firma, nicht durch Apotheker, Drogenhandlungen oder Agenten. Preis einer ganzen Flasche nebst Augenbrettchen 3 M, einer Doppelflasche 5 M.

In der dem Mittel beigelegten Broschüre heißt es wörtlich: „Augenwol ist dem Publikum heute noch verhältnismäßig wenig bekannt; dem Erfinder aber, der zur Erreichung seines Zweckes jahrelange Studien machte, ist es keineswegs mehr neu. Um den gewünschten Erfolg zu erzielen, bedurfte es reicher Kenntnisse der Physiologie des Auges, sowie Vertrautheit mit chemischen Untersuchungen und weitgehender Erfahrungen bei gleichzeitiger ungewöhnlicher Fertigkeit, vor allem aber einer besonderen Begabung für solche Arbeiten und Studien" (!).

Die Anwendung des Augenwols soll dreimal täglich geschehen, indem man mit der Flüssigkeit die Außenseite des Augenlids befeuchtet, event. auch Stirn und Schläfe einreibt und dann die Lider einige Minuten lang massiert.

Zur Herstellung des Augenwols sollen „verschiedene Pflanzen aus den verschiedensten Ländern" zur Benutzung kommen; auch wird an anderer Stelle auf die Wirkung der Extrakte von Anthemis nobilis und Euphrasia hingewiesen.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 80.

Das zur Untersuchung übersandte Probefläschen enthielt eine gelbliche, wässerige Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion und salzigem Geschmack, die etwas mit Rosenöl parfümiert war.

Der Gesamtinhalt, 9 ccm, wurde auf dem Wasserbade eingeengt und nach dem Erkalten mit Alkohol im Überschuß versetzt. Es schied sich ein körniger, weißer Niederschlag ab. Er wurde bei 105° getrocknet, Gesamtgewicht = 3.02%, davon Chlornatrium = 2.92%. Es wurden ferner geringe Mengen Gips und einer organischen Substanz festgestellt. Letztere, durch Alkohol fällbar und in Wasser wieder löslich, reduzierte nach Inversion mit Salzsäure Fehlingsche Lösung, bestand also aus dextrin- oder gummiartigen Stoffen.

Der Rückstand der alkoholischen Lösung war gelb gefärbt, sirupös und schmeckte süß, er betrug 5.86%. Auf Zusatz von Salzsäure ging die gelbe Farbe in Rot über. Die Flüssigkeit war mithin durch gelben Anilinfarbstoff aufgefärbt worden. Wurden zwei Tropfen des Rückstandes mit je zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und Karbolsäure versetzt und vorsichtig unter Schütteln auf 120° erwärmt, bis die Mischung fest wurde, so färbte sich die wässerige Lösung dieses Gemisches auf Zusatz von Ammoniak stark karminrot (Nachweis für Glyzerin nach Reichl). Es konnten ferner geringe Mengen eines direkt reduzierenden Zuckers mittels Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden.

Aus der Anwesenheit dieses Zuckers sowie der dextrinartigen Stoffe dürfte auf die Verwendung eines verdünnten Pflanzenauszuges zu schließen sein.

Karl Buraus Augenwol enthält demnach 3% Chlornatrium sowie etwa 6% Glyzerin und Extraktivstoffe in Wasser gelöst. Das Mittel ist mit Rosenöl parfümiert und mit einem gelben Anilinfarbstoff aufgefärbt.

---

15. Ayers Cathartic Pills.[1]

Von J. Kochs.

Die auf ihre Bestandteile zu untersuchende Probe Ayers Cathartic Pills befand sich in einer kleinen, viereckigen Glasflasche, welche durch einen mit unverletzten, bedruckten Papierstreifen überklebten Korken verschlossen war.

Die Aufschrift lautete: J. C. Ayer & Co. — Dose 1 to 3 — Prepared by J. C. Ayer & Co. Practical and Analytical Chemists, Lowell, Mass. U. S. A.-Trade Mark July 1883 Proprietary.

Eingehüllt war die Flasche noch in mehrere Prospekte, welche hauptsächlich die in verschiedenen Sprachen abgefaßte Gebrauchsanweisung enthielten.

Als Bestandteile waren auf der seitlichen Etikette der Flasche angegeben: Each of these Pills contains:

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 70.

Podophyllin	1.80 grain
Jalapin	1.12 „
Aloin	1.12 „
Oil of Peppermint	1.24 „
„ „ Spearmint	1.24 „
„ „ Ginger	1.40 „
Capsicum	1.24 „

Nach Hahn-Holfert-Arends, Spezialitäten und Geheimmittel, 6. Auflage, 1906, sollen die Pillen enthalten:

a) Die Extrakte von Aloë, Koloquinten, ferner Gutti, Capsicumfrüchte und Pfefferminzöl.

b) Jede Schachtel enthält 30 überzuckerte Pillen, von denen jede nahezu 0.25 g wiegt. Dieselben bestehen aus Aloë, zusammengesetztem Koloquintenextrakt, Gutti, Capsicum und Pfefferminzöl (Hager und Hoffmann).

Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, 1902, 1. Teil, gibt endlich an: Ayers Pills sind überzuckerte Pillen aus Aloë, Gutti, Koloquinten und Pfeffer.

Untersuchung.

Die kleine Flasche enthielt 54 Pillen im Gesamtgewicht von 8.77 g, mithin wog jede Pille durchschnittlich 0.1624 g.

Der Zuckerüberzug wurde vorsichtig mit Wasser unter Umschwenken abgelöst, er betrug 4.19 g. Es verblieben somit für die eigentliche Pillenmasse 4.58 g, entsprechend 0.085 g pro Pille.

Die Pillenmasse wurde zunächst mit wenig lauwarmem Wasser (um eventuell vorhandene Stärkekörner nicht zu verkleistern) zu einem gleichmäßigen Brei verrieben und mit reichlichen Mengen Alkohol völlig ausgezogen. Hierbei machte sich der Geruch nach Pfefferminzöl und Krauseminzöl bemerkbar.

Der in Alkohol unlösliche, braune, pulverförmige Rückstand betrug 2.40 g. Er wurde mikroskopisch untersucht. Es ließen sich feststellen: Teile der Fruchtschalen sowie sogenannte Gekrösezellen von Fructus Capsici, ferner Gefäße, Bastfasern und Scitamineenstärke, letztere anscheinend von Rhiz. Zingiberis herrührend.

Das alkoholische Extrakt betrug 2.18 g, entsprechend pro Pille 0.04 g. Die Lösung in Alkohol wurde nach dem Verfahren von Dragendorff weiter behandelt (G. Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, IV. Auflage, 1895). Zu dem Zwecke wurden einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung von dem abgeschiedenen Harz durch Filtrieren getrennt.

Das saure Filtrat wurde der Reihe nach mit Petroläther, Benzol, Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt.

Der Rückstand der Petrolätherausschüttelung war sehr gering, schwach gelb, ölig und von dem scharfen Geschmack des Capsicins. Er färbte sich mit konzentrierter Schwefelsäure und Fröhdes Reagens allmählich rötlich.

Der Rückstand der Benzolausschüttelung war reichlicher, harzartig und von gelber Farbe. Wurde eine geringe Menge in Benzol gelöst und mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, so färbte sich diese schön rosa (Bornträgersche Reaktion auf Aloëtin). Ebenfalls wurden mit diesem Rückstand die für Colocyntheïn charakteristischen Reaktionen erhalten: konzentrierte Schwefelsäure löste mit hochroter, allmählich in Braun übergehender Farbe. Ähnlich verhielt sich Fröhdes Reagens. Auf Zusatz von Vanadinschwefelsäure trat eine tiefrote Farbe ein, die vom Rande her allmählich blau wurde.

Der geringere Rückstand der Chloroformausschüttelung war ebenfalls gelb und harzig, er konnte an Abführstoffen neben Colocynthin das Jalapin bzw. Convolvulin enthalten.

Er wurde daher mit Äther behandelt, die Lösung filtriert, der Äther verdunstet, der Rückstand mit Kalilauge aufgenommen und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der aus der ätherischen Lösung erhaltene, sehr geringe amorphe Rückstand wurde mit konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Es trat eine allmählich zunehmende Rotfärbung ein (Nachweis für Jalapin). Der Rückstand der Amylalkoholausschüttelung war am reichlichsten, bräunlichgelb, amorph, sehr bitter und harzig, er gab die für Aloin charakteristischen Reaktionen. (Vgl. Dragendorff, S. 355.)

Da Podophyllin in Wasser nahezu unlöslich ist, wurde der beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidende, harzartige, gelbbraune Rückstand zur weiteren Untersuchung herangezogen. Er schmeckte intensiv bitter.

Wurde er mit Wasser einige Zeit geschüttelt, so nahm dieses ebenfalls den bitteren Geschmack an. Das fast farblose Filtrat färbte sich mit Eisenchlorid braun, mit Bleiessig gelb. In Ammoniak löste er sich zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischen ließ. Beim Neutralisieren schieden sich braune Flocken ab. Die angeführten Reaktionen treffen auf Podophyllin zu.

Gummigutti oder andere Drastika konnten nicht aufgefunden werden. Die Gesamtmenge an Mineralsubstanzen betrug 0.28 g, Metallverbindungen irgendwelcher Art, insbesondere Kalomel, waren nicht nachzuweisen.

Die untersuchten Ayers Cathartic Pills dürften demnach enthalten: Aloë, Koloquintenextrakt, Scammonium- oder Jalapenharz, Podophyllin, Capsicumpulver, Ingwerpulver sowie Pfefferminzöl und anscheinend Krauseminzöl im Gesamtgewicht von 0.085 g pro Pille.

16. Brandol.[1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Brandol" bringt die Firma Karl Hoffbaur in Dortmund ein Heilmittel für Brandwunden in den Handel. Laut Ge-

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 33.

brauchsanweisung sind die Brandwunden stets nur mit Brandol zu behandeln, Wasser oder irgendwelche sonstige Substanzen dürfen nicht auf die Wunden gebracht werden, und zwar sollen die verbrannten Stellen nur betupft werden, es ist kein mit diesem Mittel getränkter Verband anzulegen. Brandol färbt die Haut gelb; sobald die Färbung aufgetreten ist, verschwindet gewöhnlich der Schmerz augenblicklich, tritt derselbe, was vorkommen kann, nach kurzer Zeit wieder auf, so ist die Behandlung mit Brandol fortzusetzen, wobei der Schmerz alsdann nach und nach, und zwar dauernd verschwindet.

Eine versiegelte Originalflasche dieses Präparates — Inhalt 1 Liter — wurde dem Pharmazeutischen Institut zur Untersuchung übersandt.

Der Inhalt bestand aus einer intensiv gelben, wässerigen, geruchlosen Flüssigkeit von saurer Reaktion und bitterem Geschmack. Sp. Gew. = 1.006. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein gelblicher, krystallinischer Rückstand, der ebenso wie der in gelben Blättchen oder Prismen krystallisierende Bodensatz (= 3.78 g) folgende Reaktionen zeigte: Schmp. = 122° C; löslich in Wasser, Alkohol, Äther; bei vorsichtigem Erhitzen trat Verpuffung ein. Animalische Stoffe, wie Wolle, wurden dauernd gelb gefärbt, aus vegetabilischen Stoffen konnte der Farbstoff wieder ausgewaschen werden. Mit Cyankalium erwärmt, entstand eine blutrote Färbung. Wurde die Flüssigkeit mit Zinn- und Salzsäure erwärmt und mit wenig Eisenchlorid versetzt, so färbte sich die Mischung intensiv blau. Das Präparat enthielt somit Pikrinsäure.

10 ccm der Lösung verbrauchten 4.4 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend einem Gehalt von 1.008 % Pikrinsäure. Beim Veraschen hinterblieben nur Spuren eines Rückstandes, in dem Kalk und Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

Brandol ist demnach eine konzentrierte, 1 %ige Lösung von Pikrinsäure in gewöhnlichem Wasser mit etwa 0.4 % ungelöster Pikrinsäure.

Die Anwendung von konzentrierten Pikrinsäurelösungen als schmerzlinderndes Mittel bei Verbrennungen ist bekannt, doch ist wegen der Giftigkeit der Pikrinsäure Vorsicht geboten.

Brandol ist eine Lösung und darf als Heilmittel nach der Kaiserlichen Verordnung betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln vom 22. Oktober 1901 außerhalb der Apotheken nicht feilgehalten oder verkauft werden. Pikrinsäure und deren Verbindungen unterliegen außerdem den Vorschriften betreffend den Handel mit Giften. Nach § 14, Absatz 2 müssen Gefäße oder Umhüllungen, in denen Gifte abgegeben werden, mit der Aufschrift „Gift" sowie mit der Angabe des Inhalts versehen sein. Bei gewissen Giften der Abteilung III (zu dieser Abteilung gehört Pikrinsäure) kann die Aufschrift „Vorsicht" an Stelle von „Gift" treten. Die übersandte Probe Brandol war nur mit der Bezeichnung „Äußerlich" versehen, eine Inhaltsangabe war überhaupt nicht vorhanden.

---

17. Burkharts Kräuter-Pillen. [1])

Von J. Kochs.

Burkharts Kräuter-Pillen werden von der Burkhart Medicinal Co. angefertigt, General-Vertreter ist H. Barkowski, Berlin O.; sie waren zu etwa 65 Stück in einem kleinen Faltkarton enthalten, dessen Aufschrift u. a. lautete: B. Kräuter-Pillen für das Blut. Siebenzig. Tägliche Behandlung. 2.50 Mark. Nicht für Kinder! Leisten gute Dienste bei gewissen Erkrankungen der Nieren, der Leber, bei rheumatischen und neuralgischen Leiden, bei Gesichtsrose, verschiedenen Katarrhen, bei zahlreichen Frauenkrankheiten und vor allem bei der Quelle zahlloser Beschwerden, der Hartleibigkeit. Preis 5 Mark.

Als Bestandteile werden angegeben: Alraun 1—$^7/_8$, Aloëextrakt $^{15}/_{16}$, span. Pfeffer $^1/_{12}$, Frauenminze $^1/_{32}$, Engelwurz $^1/_{32}$, Stachelesche $^1/_{16}$ und Zucker $^3/_8$ Gr. Eine Analyse dieser Pillen liegt von Dr. Aufrecht aus dem Jahre 1904 vor (Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel, 7. Bd., 187); danach sollen die Pillen aus Aloë, Roggenmehl, Enzianpulver und Zucker bestehen.

Die diesseitige Untersuchung ergab: Die Pillen waren flachgedrückt, je 0.55 g schwer, sie waren mit Zucker und wenig Talkum überzogen und enthielten je eine Tablette à 0.2 g, welche in Wasser leicht zerfiel und der Hauptsache nach aus Pflanzenstoffen bestand. Zunächst wurde eine miskroskopische Untersuchung der Pflanzentrümmer vorgenommen. Es konnten hauptsächlich Gefäße, Oberhautzellen, Krystalltrümmer und nur wenig verholztes Gewebe festgestellt werden. Sekretbehälter wurden nicht aufgefunden, ebensowenig Blattgewebe (Spaltöffnungen); Rad. Angelicae (Engelwurz), bzw. Herb. Chrysanth. Balsamit. (Frauenminze) dürften demnach nicht, wie angegeben, vorhanden sein. Festgestellt konnten aber werden: Fruct. Capsici und Rad. Gentianae.

Eine größere Anzahl der Pillen wurde sodann der Untersuchung auf Alkaloide und Bitterstoffe nach Dragendorff unterworfen. In dem geringen Rückstand des sauren Petrolätherauszuges war leicht das scharfe, hautrötende Weichharz von Capsicum zu erkennen.

Aus dem sauren Benzolauszug wurde Aloëtin in reichlichen Mengen krystallinisch erhalten (mit NH_3 Rotfärbung). Auch im sauren Chloroformauszug war dieses nachzuweisen. Am reichlichsten war der Rückstand des Amylalkoholauszuges. Wurde dieser in wenig Wasser gelöst, so trat mit Quecksilberoxydulnitrat eine schön purpurrote Färbung ein.

Unter Alraun versteht man bekanntlich mehrere sehr verschiedene Pflanzen, Mandragora, Bryonia, Gentiana und Galanga. Bryonia war in obigen Auszügen nicht aufzufinden. H. Thoms und M. Wentzel stellten in ihrer Arbeit „Über Mandragorin“ (Ber. d. chem. Ges. 98, II, 2031) fest, daß das „Mandragorin Ahrens“ (Ber. 22, 2159), aus den Wurzeln von Mandragora-Arten gewonnen, ein Gemisch von Alkaloiden ist, in welchem Hyoscyamin vorherrscht. Ich untersuchte daraufhin den sehr

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 20.

geringen Rückstand der ammoniakalischen Benzolausschüttelung, in dem sich nach Dragendorff die Mydriatica befinden mußten, und erhielt eine sehr schöne Vitalissche Reaktion. Eine Pupillenerweiterung konnte ich jedoch nicht erzielen. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß Burkharts Kräuter-Pillen, welche in der Hauptsache aus Aloë, Capsicum, Mehl und Zucker und eventuell etwas indifferentem Pflanzenpulver (Enzianwurzel) bestehen, tatsächlich geringe Mengen von Mandragorawurzel enthalten. Zu einer endgültigen Feststellung sind jedoch größere Mengen als die eingesandte erforderlich.

---

18. Circulol und Assanol.[1])

Von J. Kochs.

Um seinem Heilsystem, der Korrektion der gestauten Lungenzirkulation, durch Verabreichung äußerst geringer Dosen von Kalomel sowie eines von ihm „Pilocarpinum compositum" genannten Gemisches Anhänger zu verschaffen, hält Dr. med. C. Carossa, Ambulatorium für Herz- und Lungenkranke in München, es für notwendig, das große Heer der Spezialitäten und Geheimmittel noch durch einige weitere zu vermehren. Wie genannter Arzt der Apotheker-Zeitung schreibt, sieht er sich zu einem solchen Vorgehen genötigt, da ihm andere Wege, sein System zur Geltung zu bringen, wie direkter klinischer Nachweis und Vorträge in ärztlichen Bezirksvereinen, bisher verschlossen blieben. Er bezeichnet die nach seiner Vorschrift von der Ludwigs-Apotheke in München hergestellten Circulol- und Assanol-Tabletten als Präparate, „welche zur Herbeiführung einer exakten Korrektion der gestauten Lungenzirkulation nützlich, für vielbeschäftigte Ärzte wohl notwendig und jedenfalls sehr bequem sind".

Als Zusammensetzung dieser beiden von ihm mit so „geheimnisvollen" Namen versehenen Präparate gibt Carossa folgende an (Apotheker-Zeitung, 1905, Nr. 90): Circulol enthält 0.000125 g Calomel pro Tablette; Assanol werden Tabletten genannt, von denen 30 Stück 0.015 g Pilocarpin., 0.01 g Morph. mur., 0.05 g Dionin und 0.1 g Codeïn. phosphoric. enthalten sollen. Von diesen Angaben weicht die in Nr. 93, Seite 948 der Apotheker-Zeitung mitgeteilte Zusammensetzung etwas ab.

Einige Röhrchen dieser Präparate wurden dem Pharmazeutischen Institut übersandt zur Untersuchung daraufhin, ob sich im Circulol aus dem Kalomel nicht Sublimat gebildet habe, und ob bei Assanol Pilokarpin und Kodein wirklich als reine Basen oder in Form von Salzen vorhanden wären.

Circulol. In einem braunen Glasröhrchen waren etwa 30 Tabletten à 0.2 g enthalten, deren Grundmasse aus Kakao und Zucker bestand. Zur Feststellung, ob eine Zersetzung des Kalomels zu Sublimat im Laufe der langen Lagerungszeit im hiesigen Laboratorium eingetreten sein

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 60.

könnte, wurden eine größere Anzahl Tabletten zerrieben und mit Alkohol und Wasser kalt ausgezogen (beim Kochen ist bekanntlich schon eine Zersetzung des Kalomels möglich). In dem Filtrat ließ sich eine lösliche Quecksilberverbindung auch nicht in Spuren nachweisen.

Eine weitere Anzahl Tabletten wurde nach Art der toxikologischen Analyse auf ihren Gehalt an Quecksilber geprüft. Der durch wiederholte Behandlung mit H_2S endlich rein als Schwefelquecksilber erhaltene geringe Niederschlag betrug pro Tablette 0.00168 g, berechnet als Hydrargyrochlorid.

Assanol. Die in weißen Glasröhrchen zu 30 Stück enthaltenen Tabletten à 0.225 g waren aus Zucker und etwas Talkum (0.031 g pro Tablette) hergestellt. Sie wurden in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, um event. freie, nicht als Salze vorhandene Basen zu isolieren. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers war gering, amorph und von schwach gelblicher Farbe. Die Lösung des Rückstandes in säurehaltigem Wasser gab reichliche Fällungen mit Platinchlorid, Kaliumwismutjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid. Wurde der Rückstand mit wenig Kalomel verrieben, so trat allmählich eine Schwarzfärbung durch Reduktion ein. Der erhaltene Rückstand besaß demnach die Eigenschaften des Pilokarpins.

Die wässerige Lösung wurde sodann mit NH_3 versetzt und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Es wurde ein teilweise krystallisierter, kräftig bitter schmeckender Rückstand erhalten (0.121 g), der die für Morphium und Kodeïn charakteristischen Reaktionen gab: Auf Zusatz von Formalinschwefelsäure entstand eine dunkelrote Färbung, die bald in ein haltbares Blauviolett überging. Wurde der Rückstand mit einer Schwefelsäure erwärmt, die auf 100 ccm 1 Tropfen Eisenchloridlösung enthielt, so färbte sich die Lösung stark blau. Sehr deutlich trat auch die bekannte Pellagrische Reaktion ein.

Da also das Kodeïn nicht als freie Base vorhanden war, wie in Apotheker-Zeitung, 93, 948 angegeben, so wurde zur genaueren Ermittlung der Menge noch eine Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes in der von der Auschüttelung verbliebenen, wässerigen Lösung ausgeführt. 20 Tabletten ergaben 0.0304 g $P_2O_7Mg_2 = 0.0194$ g P_2O_5, entsprechend 0.113 g Codeïn. phosphoric. Außerdem wurden 6 Tabletten zerrieben und im Soxhletapparat längere Zeit heiß mit Alkohol. absolut. erschöpft. Das phosphorsaure Kodeïn ist zwar nur wenig in Alkohol löslich, mußte aber allmählich doch völlig entzogen werden. Der Rückstand des alkoholischen Auszuges wurde mit Sodasalpeter verascht. Aus 6 Tabletten wurden 0.0055 g $P_2O_7Mg_2$ gefunden, entsprechend 0.109 g Codeïn. phosphoric. in 30 Tabletten. Dieser Befund entspricht den Angaben Carossas. Die Assanol-Tabletten dürften mithin neben freiem Pilokarpin Kodeïn und Morphium in Form von Salzen enthalten.

19. Cista.[1]

Von J. Kochs.

In einem Karton von grüner Farbe war eine 300 g-Flasche enthalten, deren kreisrunde rote Etikette mit hellblauem Kreuz folgende Aufschrift trug: Kühl aufzubewahren. Cista (Wortmarke). Kinder von 1—3 Jahren nehmen 3mal täglich einen halben Kaffeelöffel, usw. Erwachsene jeden Alters 3mal täglich einen großen Eßlöffel voll. Preis: 3 Mark. Außerdem war die Etikette noch mit einer Reihe Medaillen geschmückt.

Den Inhalt der Flasche bildete eine trübe grauschwarze Flüssigkeit mit reichlichem dunklen Bodensatz. Der Geruch erinnerte etwas an Südweine wie Malaga oder Portwein, der Geschmack war dementsprechend angenehm, kräftig und sehr süß.

Die Untersuchung ergab:

Spez. Gewicht	1.1071.

In 100 ccm der Flüssigkeit waren enthalten:

Alkohol	10.44 g
Extrakt	31.25 „
Zucker (berechnet als Invertzucker)	24.28 „
Glyzerin	1.36 „
Mineralstoffe	0.65 „
Freie Säure (berechnet als Weinsäure)	0.39 „

Das alkoholische Destillat schmeckte u. a. etwas nach Zimtöl. Die Asche war rötlich gefärbt, sie enthielt in der Hauptsache Phosphate und Karbonate von Calcium, Magnesium und Alkalien. Der Gehalt an Eisen wurde titrimetrisch bestimmt, 1. durch Titration der oxydierten salzsauren Lösung mit Jodkalium und $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zu 0.0106 g Fe und 2. durch Titration der mit Schwefelsäure und Zink reduzierten Oxydullösung mittels Kaliumpermanganat zu 0.0112 g Fe in 100 ccm der Flüssigkeit.

Cista ist demnach ein angenehm riechender und schmeckender Likör, der in der Hauptsache aus Südwein, Zucker, Wasser und etwas Tinctura Ferri pomata, eventuell unter Zusatz von Spirituosen oder spirituösen Pflanzenauszügen bestehen dürfte.

---

20. Creolin Pearson.[2]

Von J. Kochs.

Dem Pharmazeutischen Institut wurde eine Originalflasche Creolin Pearson zur Untersuchung übersandt; Inhalt etwa 500 ccm. Der Verschluß war unverletzt.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 30.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 77.

Es wurden folgende Bestandteile ermittelt:

Spez. Gewicht	1.0531
Kohlenwasserstoffe	46.22 %
Harzsäuren	26.11 %
Kresole	15.07 %
Wasser	7.97 %
Basen	2.71 %
Asche (nach Abzug der durch Titration ermittelten Kohlensäure)	1.96 %

Die Zerlegung des Präparates in seine Bestandteile wurde einmal nach Pfrenger ausgeführt (Arch. d. Pharm., 1890, 701; vgl. auch Cyllin, Apoth.-Ztg., 1905, Nr. 87) und ferner zur Kontrolle durch Destillation im Dampfstrom.

Zunächst wurde das Creolin mit Natronlauge versetzt, um freie Phenole zu binden, und im Dampfstrom destilliert. Hierbei gingen sämtliche Kohlenwasserstoffe und Basen mit reichlichen Mengen Wasser über. Das Destillat wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Äther enthielt sämtliche Kohlenwasserstoffe; diese waren dünnflüssig, von dunkelbrauner Farbe, stark blaufluoreszierend und rochen nach Steinkohlenteeröl bzw. Naphthalin.

Das angesäuerte Destillat wurde eingeengt, mit Natronlauge übersättigt und ebenfalls ausgeäthert. Hierdurch wurden die Basen, welche stark nach Pyridin rochen, erhalten.

Der Destillationsrückstand, welcher die Kresole in gebundener Form enthalten mußte, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und erneut der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther viermal ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung war von gelbbrauner Farbe, er roch nach Kresolen.

Endlich wurde der Kolbeninhalt zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert. Die so erhaltenen Harzsäuren waren von dunkelbrauner Farbe, fest, durchscheinend, sie gaben die Morawskische Harzreaktion.

Die Wasserbestimmung wurde nach Marcusson durch Destillation mittels Xylols ausgeführt (Holde, Schmiermittel, II. Aufl., 9).

Die Asche bestand in der Hauptsache aus Natriumkarbonat.

Die abgeschiedenen Kresole reagierten neutral, sie waren in Alkohol und Äther klar löslich. Nach Vorschrift des D. A. B. IV lösten sie sich fast völlig in Natronlauge. Aus dieser Lösung wurden von den angewandten 10 ccm 9 ccm Kresole durch Salzsäure abgeschieden. Auch hinsichtlich der Reaktion mit Eisenchlorid entsprachen die abgeschiedenen Kresole den für Cresolum crudum vorgeschriebenen Anforderungen des D. A. B. IV.

7.5 ccm der abgeschiedenen Kresole wurden sodann der fraktionierten Destillation unterworfen, um den Gehalt an Reinkresol festzustellen. Die drei isomeren Kresole sieden bekanntlich zwischen 188—202°.

Es gingen über

bis 188°	1 ccm	= 13.3 %
von 188 „ 202°	2.5 „	= 33.3 %
„ 202 „ 220°	3.2 „	= 42.6 %
Rückstand	0.8 „	= 10.6 %

Es bestand mithin ein Drittel des abgeschiedenen Rohkresols aus Reinkresolen. Fast die Hälfte siedete in höheren Grenzen und dürfte als ein Gemisch der isomeren Kresole mit Xylenolen anzusehen sein.

Nach den Untersuchen von Fischer und Koske (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1903) unterscheidet sich das Rohkresol (rohe Karbolsäure 95—100 %) von den anderen rohen Karbolsäuresorten des Handels (25—30 % und 50—60 %) dadurch, daß es arm an Xylenolen, d. h. höher siedenden Anteilen, ist. Zur Herstellung des Creolins hat also eine rohe Karbolsäure (25—60 %) Verwendung gefunden.

Der Schwefelgehalt betrug nur 0.053 %, kresolsulfosaure Verbindungen waren demnach nicht vorhanden.

Wurde das Creolin mit Äther verdünnt und mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt, so ging in letztere keine Spur einer Kresolverbindung über.

Vorstehende Untersuchungsergebnisse bestätigen die Feststellungen früherer Analysen, wonach Creolin Pearson eine Lösung (Zubereitung) einer kresolhaltigen rohen Karbolsäure in Steinkohlenteerölen und Harzseife ist (vgl. hierzu die Verordnung des Fürstlich Lippeschen Staatsministeriums vom 13. August 1906, Apotheker-Zeitung, 71, 753, sowie 72, 766).

---

21. Anna Csillags Haarwuchsmittel.[1])

Von J. Kochs.

Folgende Präparate von Anna Csillag, Fabrik von Haar- und Bartwuchsmitteln, Berlin, Friedrichstraße 56, gelangten zur Untersuchung:

1. Eine Kruke Pomade, Inhalt etwa 60 g, Preis 3 M.
2. Ein Stück Toilettenseife, Gewicht 100 g, Preis 1 M.
3. Ein Karton Anna Csillag-Tee, Inhalt 55 g, Preis 1 M. (!)

1.

Die Haarwuchspomade war von weißgrauer Farbe und roch vorwiegend nach Bergamottöl. Sie war von schmalzartiger Konsistenz, in dünner Schicht erschien sie etwas körnig. Unter dem Mikroskop waren neben vereinzelten gelben Fetttröpfchen zahlreiche feine nadelförmige Fettkrystalle zu erkennen, welche vielfach in Büscheln oder Drusen angeordnet waren. Wie ein Versuch ergab, war die Pomade zum größten Teile verseifbar.

Die Untersuchung der Pomade auf starkwirkende Bestandteile, wie Kantharidin und Pilokarpin, wurde in gleicher Weise wie bei J. Craven-Burleighs Haarwuchsmittel (Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 54) eingeleitet.

---

[1]) Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 57.

Beim Ausschütteln der schwefelsauren Lösung mit Chloroform hinterblieb ein bräunlicher, teilweise krystallisierter, schmierig harzartiger Rückstand, der deutlich nach Perubalsam roch. Zur Entfernung etwaiger Fettbestandteile wurde er mit wenig Petroleumbenzin digeriert, der Rückstand sodann, welcher eventuell Kantharidin enthalten konnte, mit wenig Natronlauge versetzt und zur Trockne verdampft. Hierauf wurden mit absolutem Alkohol, worin die kantharidinsauren Salze nur schwer löslich sind, die harzartigen Bestandteile möglichst entfernt. Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit verschiedenen Reagentien geprüft. Mit Kupfervitriol, Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat entstanden zwar Fällungen, nicht aber mit Chlorcalcium und Chlorbaryum. Letztere Reaktionen werden charakteristisch für Kantharidin gehalten.

Nach dem Verdunsten des Petroleumbenzins hinterblieb ein geringer Rückstand, der teilweise aus feinen, weißen Nadeln bestand, teilweise etwas schmierig war; er roch vanillin-benzoeartig, schien also dem Perubalsam zu entstammen.

Ein Teil des bräunlichen Chloroformrückstandes wurde, mit wenig Öl verrieben, auf seine blasenziehende Wirkung geprüft. Es trat weder eine Hautrötung ein, noch hatte sich eine Blase gebildet.

Zwecks Prüfung auf Pilokarpin wurde die von der Chloroformausschüttelung verbliebene, wässerige, schwefelsaure Lösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der kaum bemerkbare Rückstand gab mit den bekannten Gruppenreagentien auch nicht in Spuren eine Fällung.

Anna Csillags Haarwuchspomade ist demnach frei von starkwirkenden Stoffen wie Kantharidin und Pilokarpin, sie ist unter Verwendung von tierischen Fetten, Perubalsam und Bergamottöl hergestellt.

2.

Anna Csillags Seife, bezeichnet als „beste Seife der Welt“, ist eine pilierte, sehr harte, braunrote Toilettenseife. Die Untersuchung ergab:

Fettsäuren	83.80%
Alkali (berechnet als NaOH)	11.63%
davon freies Alkali	0.012%
Feuchtigkeit	5.84%

Die Seife kann als fast neutral und sehr fettsäurereich bezeichnet werden.

3.

Der Anna Csillag-Tee bestand lediglich aus Flores Chamomillae sine calycibus. Eine Abkochung davon in Wasser soll als Kopfwaschwasser unter Verwendung obiger Seife dienen.

22. Dattel-Sirup.[1])

Von J. Kochs.

Dem Pharmazeutischen Institut wurden zwei Proben Dattel-Sirup übersandt.

Probe Nr. 1. Ali Babas Dattel-Sirup, garantiert rein, aus feinsten Bagdad-Datteln. Aug. Engber & Co., Hamburg, Preis 1 M.

Probe Nr. 2. Dattel-Sirup, Sirup. Dactyli, nur aus feinsten Datteln bereitet. Berliner Fabrik pharm. Präparate, Berlin SW. 12.

Beide Säfte waren fast blank, von brauner Farbe, mit einem Geruch und Geschmack, der etwas an braunen Melassesirup erinnerte. Auf Zusatz von Alkohol entstand eine flockige Abscheidung von Pektinstoffen, die sich bei einem nur unter Verwendung von Zucker und Farbstoff hergestellten Safte nicht bilden würde. Die polarimetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmungen ergaben, daß bei beiden Proben Rohrzucker zur Herstellung mitverwandt worden war.

	Probe 1.	Probe 2.
Direkt reduzierender Zucker, berechnet als Invertzucker	30.85%	45.83%
Rohrzucker	40.72%	16.15%
Asche	0.28%	0.37%

Wurden die Säfte mit Benzol ausgeschüttelt, dieses mit konzentriertem Ammoniak versetzt und etwas erwärmt, so trat eine Färbung des Ammoniaks nicht ein. Abführmittel wie Aloë, Rhabarber, Senna, Rhammus, die sich in geringster Menge noch durch Rotfärbung des Ammoniaks erkennen lassen, waren mithin in den Proben nicht enthalten. Auch Purgen, welches neuerdings viel als Abführmittel gebraucht wird, konnte nicht zugegen sein.

Was zunächst die Frage betrifft, ob die Bezeichnung Sirup für ein Präparat, welches aus an und für sich sehr zuckerreichen Früchten noch unter Zuhilfenahme von Rohrzucker hergestellt ist, richtig gewählt wurde, oder ob man unter Dattelsirup, oder z. B. auch Feigensirup, ein Präparat versteht, welches nur aus den betreffenden Früchten ohne Verwendung von Zucker bereitet wird, so daß also der Zusatz von Zucker eine Verlängerung des natürlichen zuckerhaltigen Fruchtsaftes bedingen würde, so besteht unserer Ansicht nach die Bezeichnung Sirup für solche Präparate mit Recht, bei denen sich eine reichliche Menge des natürlichen in den Früchten vorhandenen, also direkt reduzierenden Zuckers neben Rohrzucker nachweisen läßt. Denn Sirup nennt man einen unter Verwendung von Rohrzucker lege artis eingekochten Pflanzenauszug. Wäre der Zuckerzusatz nicht erfolgt, so würde das Präparat nur ein eingedickter Früchteauszug sein, wofür wir eben die Bezeichnung Succus haben. Übrigens zeigen derartige, nur Invertzucker in sehr reichlichem Maße enthaltende Pflanzensäfte leicht Neigung, körnig zu werden, sie krystallisieren aus, wie z. B. der Schleuderhonig.

Anders würde der Fall liegen, wenn die Präparate nicht Dattelsirup, sondern Dattelhonig benannt worden wären. Hierunter versteht

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 26.

man eben ein ganz bestimmtes Präparat, welches nach König (vgl. Chemie d. Nahrungs- und Genußmittel, II, 1003) in folgender Weise gewonnen wird:

Die Dattelart — Gharz genannt — ist bei der Reife so sehr mit Saft angefüllt, daß das Übermaß desselben, um einer Gärung vorzubeugen, entfernt werden muß. Zu dem Zweck häuft man die Datteln auf Hürden, welche aus Palmblättern angefertigt sind, und setzt sie so dem Sonnenlichte aus; der Saft fließt durch den eigenen Druck der Masse aus, wird in Behältern gesammelt und bildet den sogenannten Dattelhonig. Dieses Produkt soll nach einigen Angaben einen Geruch und Geschmack besitzen, welcher an den von Melassesirup erinnert.

Jedenfalls darf reiner Dattelhonig keinen Rohrzucker enthalten.

Nach der Verordnung, betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln vom 27. Januar 1890, Verz. A, Abschnitt 5, waren „Fruchtsäfte, mit Zucker eingekocht" als Heilmittel dem freien Verkehr überlassen worden; vorstehender Passus ist in der Verordnung vom 22. Oktober 1901 in „Obstsäfte, mit Zucker, Essig oder Fruchtsäuren eingekocht" umgeändert worden. Diese Einschränkung dürfte wohl deswegen erfolgt sein, weil eben sonst die Sirupe aus sämtlichen pharmazeutisch wichtigen Früchten hergestellt als Heilmittel freigegeben waren. Unseres Erachtens gehören Datteln den Obstarten an.

---

23. Diabeteserin. [1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Diabeteserin" bringt die Fabrik pharmazeutischer Präparate, Wilhelm Natterer-München, ein neues Antidiabetikum in Pastillenform zur Behandlung des Diabetes mellitus in den Handel.

Das Mittel ist auf Veranlassung von Dr. med. Fraenkel entstanden, es soll neben geringen Mengen eines Eserinsalzes die Salze des Trunecekschen Serums enthalten.

Trunecek-Prag behauptet nämlich, daß die Kalkinfiltration, welche die Arteriosklerose charakterisiert, die Folge davon sei, daß der im Blutserum enthaltene phosphorsaure Kalk niedergeschlagen würde. Das Truneceksche Serum enthält nun die Alkalisalze des Blutserums, es ist daher eine Lösung von Alkalichloriden, Sulfaten, Phosphaten und Karbonaten in Wasser, angeblich in dem natürlichen Mischungsverhältnis, und soll subkutan injiziert gegen Arteriosklerose dienen.

Auf Grund anatomischer und physiologischer Beobachtungen will Fraenkel zu der Überzeugung gelangt sein, daß dem Nervus vagus eine wichtige Rolle an der Entstehung der Zuckerkrankheit zuzuschreiben sei; er erwähnt gleichzeitig die Möglichkeit einer Beeinflussung des Vagus durch Eserin. Durch Unterdrückung der Arteriosklerose mittels Trunecekschen Serums einerseits, deren enge Beziehung zum Diabetes neuerdings durch Croner, Noorden u. a. festgestellt ist, und durch die Beeinflussung des Nervus vagus andererseits mittels Eserin, glaubt nun Fraenkel eine Methode zur Bekämpfung des Diabetes mellitus gefunden zu haben.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 50.

Zur Feststellung der in diesen Tabletten enthaltenen Bestandteile wurden mehrere Röhrchen Nr. I und Nr. II in Originalpackung übersandt. Es waren in jeder Röhre 25 Tabletten im durchschnittlichen Gewicht von 0.457 g pro Tablette enthalten. Diabeteserin I war mit roter Farbe, Diabeteserin II mit blauer Farbe signiert. Beide Etiketten trugen den Aufdruck: „Vorsicht", ferner die Firmenbezeichnung und die Gebrauchsanweisung: „Wenn nicht anders verordnet, 3mal täglich 1—2 Tabletten zu nehmen."

Die anorganischen Bestandteile waren bei beiden Arten die gleichen. Es wurden gefunden: Na, Ca, Cl, SO_3, P_2O_5 und CO_2. Die Pastillen lösten sich bis auf einen geringen Anteil, der sich als aus Calciumphosphat und etwas Talkum bestehend erwies, in Wasser auf; die wässerige, stark alkalische Lösung war schwach rötlich gefärbt, auf Zusatz von Säuren trat fast völlige Lösung ein. Das Filtrat einer kalt bereiteten wässerigen Lösung wurde mit Essigsäure übersättigt, erhitzt und mit Ammonoxalat versetzt. In geringerer Menge wurde Kalk abgeschieden; glyzerinphosphorsaurer Kalk ist bekanntlich in kaltem Wasser löslich.

Pro Tablette waren enthalten:

Natrium chloratum	0.2171 g
„ carbonicum siccum . .	0.1560 „
Calcium glycerino-phosphoricum .	0.0216 „
Natrium sulfuricum siccum . . .	0.0187 „

Die Vorschrift zum Truneceksсhen Serum lautet hingegen: Natriumsulfat 0.44 g, Natriumchlorid 4.92 g, Natriumphosphat 0.15 g, Natriumkarbonat 0.21 g, Kaliumsulfat 0.4 g, Aq. dest. 95 g. Hiernach ist die Originalvorschrift Truneceks nicht genau innegehalten worden, wie es übrigens der Fabrikant teilweise selbst zugibt, indem er schreibt: „Die Kaliumsalze wurden wegen ihrer schädlichen Wirkung durch die Natriumsalze ersetzt . . . . . und Calcium glycerino-phosphoricum verwendet."

Zur Prüfung auf Eserin wurde die Lösung einer größeren Anzahl Tabletten mit Ammoniak versetzt und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entwässerung des Äthers hinterblieb ein Rückstand, der bei Nr. I pro Tablette 0.0003 g betrug. Er gab sämtliche für Physostigmin charakteristischen Reaktionen. Der beim Eindampfen mit NH_3 verbliebene blaue Rückstand löste sich in Alkohol mit blauer Farbe, die Lösung wurde beim Übersättigen mit Essigsäure rot und fluoreszierte. Ebenso ging der blaue ammoniakalische Rückstand auf Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure in Grün über, nach Hinzufügung von Alkohol in Rot, doch trat die Grünfärbung nach Verdunsten des Alkohols wieder hervor. Aus der von der Ausschüttelung mit Äther verbliebenen wässerigen Lösung konnte durch Ausschüttelung mit Äther-Petroläther nach vorheriger Ansäuerung Salizylsäure erhalten werden.

Bei Nr. II betrug der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung pro Tablette 0.00033 g. Neben 0.0003 g Eserin sollen sich in diesen Tabletten noch 0.00005 g Atropin befinden. Die oben erwähnten Eserinreaktionen traten auch bei diesem Rückstand scharf ein, nicht jedoch die Vitalische Reaktion auf Atropin. Eserinlösungen werden bekanntlich durch Alkalien rot gefärbt; da nun Eserin hier in einer bedeutend größeren

Menge als Atropin vorhanden ist, so verhindert die Rotfärbung des Eserins die Erkennung einer violetten Färbung, wie sie auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu dem mit Salpetersäure eingedampften Rückstand bei Gegenwart von Atropin eintritt. Nach obigen Befunden ist also der Alkaloidgehalt von dem Fabrikanten richtig angegeben. (Vgl. auch Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 9.)

Da die Einzelgabe auf den Röhrchen zu 1—2 Tabletten bezeichnet ist, also die Maximaldosis von 0.0006 g Eserin die im „Verzeichnis zu den Vorschriften betreffend Abgabe starkwirkender Arzneimittel etc." für dieses Alkaloid vorgeschriebene Dosis von 0.001 g nicht überschreitet, dürfen die Diabeteserintabletten auf Rezept ohne jedesmal erneute ärztliche Anweisung abgegeben werden.

---

24. Divinal. [1])

Von J. Kochs.

Als ein vorzügliches Mittel zur Linderung der Schmerzen bei Rheumatismus, Gicht, Nervenschmerzen etc. bezeichnet die Firma Karl Bader-München, Kurfürstenstraße 40a, die heißen Umschläge bzw. Bäder, welche mit dem von ihr unter dem Namen „Divinal" in den Handel gebrachten Pulver angesetzt sind.

Divinal soll kein Heilmittel sein, sondern ein Naturprodukt von ganz besonderen Eigenschaften, da es laut einer Analyse aus dem Laboratorium des Prof. Dr. Wittstein in München die hervorragendsten und heilkräftigsten Stoffe enthält.

Der Preis dieses von dem Fabrikanten so sehr gerühmten Präparates beträgt 2.50 M. pro Paket, Inhalt 2250 g.

Divinal ist ein feines, graues, zementartiges Mineralpulver ohne Geruch und Geschmack von schwach alkalischer Reaktion. Mit Mineralsäuren behandelt entweicht Kohlensäure, doch bleibt die Hauptmenge des Pulvers ungelöst.

Wird das Pulver mit Wasser zu einem Brei angerührt, so trocknet dieser allmählich zu einer harten, etwas bröckeligen Masse ein, die in Konsistenz und Farbe an eingetrockneten Chausseestaub erinnert.

Die quantitative Analyse ergab folgende Resultate:

Wasser bei 105° C	3.13%
Glühverlust	16.56%
Kohlensäure (CO_2)	10.60%
Kieselsäure (SiO_2)	49.97%
Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4)	0.54%
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	4.18%
Tonerde (Al_2O_3)	12.29%
Calciumoxyd (CaO)	10.44%
Magnesiumoxyd (MgO)	3.69%
Kaliumoxyd (K_2O)	1.34%
Natriumoxyd (Na_2O)	1.10%
	113.84%
Nach Abzug von H_2O und CO_2 =	13.73%
	100.11%

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 95.

Zur Bestimmung der als Quarz vorhandenen Kieselsäure wurden 5 g Pulver hintereinander mit konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure und Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale ausgekocht. Der unlösliche Rückstand betrug 36.85%, Tonerde und Kalk waren in ihm nur noch in Spuren vorhanden.

Zur Umwandlung des gefundenen Calciumoxyds und Magnesiumoxyds in Karbonate sind $8.203 + 4.029 = 12.23\%$ Kohlensäure erforderlich. Da nur 10.60% Kohlensäure in dem Divinal gefunden wurden, mußten Kalk und Magnesia auch zum Teil als Silikate zugegen sein.

Zieht man von dem Glühverlust die gefundenen Mengen Wasser und Kohlensäure ab ($10.60 + 3.13 = 13.73\%$), so verbleibt eine Differenz von 2.83%, die zum größten Teil als organische Substanz angenommen werden kann. Zum Nachweis dieser organischen Substanz wurde eine Probe des Pulvers mit ammoniakalischem Wasser ausgekocht, die Lösung filtriert und zur Trockene verdampft. Der geringe Rückstand schwärzte sich beim Veraschen und roch nach verbrennender organischer Substanz.

Zur Bestimmung etwaiger Humussubstanz, als welche die organischen Stoffe in dem Pulver enthalten sein konnten, wurde 1 g Divinal mit Schwefelsäure übergossen, um die Kohlensäure auszutreiben. Nachdem diese völlig entfernt war, wurde Kaliumdichromatlösung hinzugefügt und die Oxydation der Humussubstanz zu Kohlensäure in der Hitze mittels Chromsäure bewirkt (vgl. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe). Gefunden wurde 0.0275 g CO_2; wird, wie üblich, für Humussubstanz ein Gehalt von 58% Kohlenstoff angenommen, so berechnet sich für Divinal ein Gehalt von 1.29% Humus.

Bitumen, durch Auskochen einer größeren Menge mit Benzol zu erhalten, war nicht vorhanden.

Die Analyse des Divinals, aus dem Wittsteinschen Laboratorium stammend, lautet:

Kieselsäure	31.12%
Tonerde	4.39%
Eisenoxyd	7.20%
Kohlensaurer Kalk	53.44%
Kohlensaure Magnesia	3.87%
	100.02%

Aus obigen Befunden geht hervor:

1. Divinal besteht fast ausschließlich aus Mineralstoffen, und zwar zu über einem Drittel aus Quarz, den Rest bilden neben Tonerde und Eisenverbindungen Silikate und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien.

2. Divinal scheint in seiner Zusammensetzung großen Schwankungen zu unterliegen.

3. Die von dem Fabrikanten gerühmte Schmerzlinderung bzw. Heilwirkung bei rheumatischen Leiden dürfte hauptsächlich auf die Anwendung heißer Umschläge an sich zurückzuführen sein.

25. Eidol.[1])

Von J. Kochs.

„Eidol, Eidotter-Extrakt, bestes Haarwasser der Welt“ wird von Theodor Hansske, Parfümeur und Chemiker, fabriziert. Der Preis pro Flasche — 150 ccm Inhalt — beträgt 2 M.

Dem Eidol werden seitens des Fabrikanten besonders gute Eigenschaften als Haarwasser nachgerühmt. Vermöge eines dem Eidotter eigenen reichhaltigen Haarnährstoffes soll dieses Haarwasser außerordentlich nervenstärkend wirken, alle Schuppen- und Flechtenbildungen verhindern bzw. beseitigen und den Haarwuchs auffallend befördern. Es soll ferner das Haar vor dem Ausfallen und vorzeitigem Ergrauen schützen und zufolge seines hohen Gehaltes an bestem natürlichen Eidotterfett dem Haar die ihm eigene Färbung zurückgeben.

Die Untersuchung des Mittels ergab:

Eidol ist eine klare, gelbe, angenehm parfümierte Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion, die beim Schütteln etwas schäumt.

Sp. Gew. bei 15° C	0.9253
Alkohol	43.18%
Extrakt	0.44%
Asche	Spuren

Durch Ausziehen des Extraktes wurden 0.27% Fett erhalten von hellgelber Farbe und flüssiger Konsistenz. Es wurde ferner Cholesterin nachgewiesen durch die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion. Stickstoff war nur in geringen Spuren zugegen. 50 ccm Eidol wurden mit Soda und Salpeter eingedampft und verascht und die Asche auf Phosphorsäure geprüft. Es wurden 0.0052 g $P_2O_7Mg_2$ erhalten, entsprechend einem Lecithingehalt von 0.033%. Außerdem waren noch in Wasser lösliche Extraktivstoffe vorhanden.

Eidol enthält mithin die dem Eidotterfett eigentümlichen Bestandteile; die Behauptung des Fabrikanten, daß ein sehr hoher Gehalt an natürlichem Eifett vorhanden wäre, ist nicht zutreffend. Im allgemeinen versteht man unter Eieröl nicht nur die Fettsubstanz des Eidotters, je nach der Art des Lösungsmittels sind außer dieser noch andere Substanzen wie Cholesterin, Lecithin und ihre Spaltungsprodukte in wechselnder Menge vorhanden (vgl. J. Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Öle, Fette etc.). Vorliegendes Präparat ist demnach lediglich ein parfümierter, etwa $^1/_2$%iger, alkoholischer Auszug von Eidotter, der mit Wasser auf den der Analyse entsprechenden Gehalt verdünnt ist.

---

26. Epilepsiemittel.[2])

Von J. Kochs.

Das übersandte Epilepsiemittel war bezeichnet „Apotheker Berendsdorfs Pulver gegen Epilepsie“.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 41.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 49.

In einem Papierbeutel ohne Firma befanden sich 4 Kapseln aus Konzeptpapier. Der Inhalt dieser wog 3.0, 2.9, 2.7 und 2.4 g, durchschnittlich also 2.75 g; er war von weißer Farbe und alkalischer Reaktion, fein gepulvert, geruchlos und schmeckte salzig. Er löste sich nicht völlig in Wasser auf. Wurde das Pulver auf dem Platinbleche erhitzt, so machte sich zuerst etwas Knistern bemerkbar, dann trat schwache Gelbfärbung ein, die beim Erkalten wieder verschwand, und zuletzt schmolz es zu einer glasigen Masse. Organische Substanz war nicht zugegen.

Durch qualitative Untersuchung wurden ermittelt: Kalium, Natrium, Zink, Borsäure und Brom.

Die Bestimmung des Broms erfolgte durch Filtration. 0.2356 g verbrauchten 10.55 $\frac{n}{10}$ Silberlösung, entsprechend 53.26% K Br.

Die Borsäure wurde nach G. Jörgensen durch Titration der neutralisierten Lösung mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge und Glyzerin ausgeführt (vgl. A. Classen, Analyt. Chemie, II. Bd., 595), wobei das Zink jedoch vorher beseitigt wurde. 1 g verbrauchten 11.13 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge, entsprechend 19·32% B_2O_3.

Die Beseitigung von Brom und Bor zwecks Ermittelung der Alkalien erfolgte durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure im Platintiegel (vgl. Fresenius, Quantitative Analyse). Sodann wurde Zink ausgefällt, Schwefelsäure entfernt und die Alkalien als Chloride gewogen. Es wurden gefunden: Zinkoxyd = 3.90%, ferner

32.50% K Cl, entsprechend 53.28 K Br und
16.05% Na Cl „ 40.06 $B_4O_7Na_2 + 5 H_2O$.
(19.32% B_2O_3 entsprechen 40.29 $B_4O_7Na_2 + 5 H_2O$.)

Berendsdorfs Epilepsiepulver enthält demnach etwa 53.3 T. Bromkalium, 40.3 T. Borax, 4 T. Zinkoxyd und 2.5 T. Feuchtigkeit.

Die Anwendung von Borsäurepräparaten bei Epilepsie wird neuerdings, nach der Berliner Klinischen Wochenschrift, 1904, 731, besonders dort empfohlen, wo die Epilepsie durch ein Magenleiden (Hyperazidität) ungünstig beeinflußt wird. Dagegen sind diese Borsäurepräparate streng zu vermeiden bei allen Kranken, wo eine verminderte Arbeitsfähigkeit der Ausscheidungsorgane besteht. Die Anwendung von Zinkoxyd als krampfstillendes Mittel ist bekannt.

27. Estors Vaginalstifte. [1]

Von J. Kochs.

Durch eine amtliche Bekanntmachung des Landrates Bockum-Dolffs im „Soester Anzeiger“ vom 5. Mai 1906 wird auf die vom Kreistierarzt Estor in Grevenbrück zur Bekämpfung des Knötchenausschlages bei Rindern (ansteckender Scheidenkatarrh) eingeführten Vaginalstifte hingewiesen und als Bezugsquelle die St. Elisabeth-

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung. 1906, Nr. 63.

Drogerie in Marburg (Hessen) empfohlen (vgl. auch Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 50).

Eine Sendung dieser Estorschen Vaginalstifte wurde dem Pharmazeutischen Institut zur Untersuchung übermittelt. Laut Rechnung der Drogen- und Kolonialwarenhandlung von Christoph Estor in Marburg (anscheinend ein Verwandter des Kreistierarztes Estor) kosten 15 Stück dieser Vaginalstifte 1.80 M. Der Versand erfolgte in einem gewöhnlichen Geschäftsbrief ohne besondere Verpackung. Die Stifte waren bei der Ankunft völlig zerbrochen und somit unbrauchbar. Sie waren von dunkelgrauer Farbe und eigentümlichem Geruche, auf der Bruchfläche ließen sich vereinzelt winzige, gelbe Körnchen entdecken. Die Grundsubstanz — anscheinend Kakaobutter — war mit den medikamentösen Stoffen recht schlecht vermischt worden, sie trat überall in weißen Klumpen hervor.

Das Gesamtgewicht der 15 Stifte betrug 90 g, ihr Durchmesser 10 mm.

Eine größere Durchschnittsprobe wurde zunächst mit Äther behandelt, die ätherische Lösung filtriert und der Filterrückstand ausgewaschen. Dieser war von schwarzgrauer Farbe und mit den schon erwähnten gelben Partikelchen untermischt; er wurde mit heißem Alkohol völlig ausgewaschen. Es hinterblieb ein weißgraues, anorganisches Pulver, welches vorwiegend aus Talkum bestand (10.58 %).

Der gelbgraue Rückstand der ätherischen Lösung verhielt sich in seinen „äußeren Erscheinungen" wie Kakaobutter. Gehalt = 84 %, Jodzahl = 34.7.

Der Rückstand der alkoholischen Lösung war zähflüssig, von schwarzgrüner Farbe und eigentümlichem Geruche. Gehalt = 3.45 %.

Bevor eine weitere Trennung erfolgte, wurde zunächst mit Hilfe der Lupe eine Anzahl gelber Körnchen aus den Stiften herauspräpariert. Sie lösten sich leicht in Wasser mit gelber Farbe, in Alkohol hinterblieb ein weißer, krystallinischer Rückstand. Auf dem Platinbleche verbrannten sie mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung eines wasserlöslichen Salzes von neutraler Reaktion, das sich als Kaliumsulfat erwies. Die wässerige Lösung der gelben Substanz wurde mit Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, mit Chlorbaryum, Bleiacetat und Quecksilberchlorid entstanden Fällungen.

Auf Grund aller dieser Eigenschaften wurde vermutet, daß der gelbe Körper aus Chinosol bestand. Speziell die Färbung mit Eisenchlorid ist für Chinosol und Diaphtherin charakteristisch (Pharm. Centralh., 1896, 166). Sie ist so intensiv, daß Bornträger (Allg. Chemiker-Zeitung, 1904, Nr. 37) vorschlug, Chinosol als Reagenz auf Eisen im Wasser zu benutzen. Von Diaphtherin unterscheidet sich Chinosol durch die Gegenwart von Kaliumsulfat in der Asche.

Chinosol, bekanntlich ein gutes äußerliches Desinfektionsmittel, wird nach D. R.-P. 88 520 dargestellt durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf Oxychinolin in alkoholischer Lösung.

Die Ansichten über die chemische Zusammensetzung dieses Präparates gehen bis jetzt ziemlich auseinander. Nach Angabe des Fabrikanten (Fritzsche & Co., Hamburg) besteht das Chinosol aus chinophenyl-

schwefelsaurem Kalium, welches nach folgender Gleichung in alkoholischer Lösung entstehen soll:

$$2\,(C_9H_6NOH) + S_2O_7K_2 = 2\,(C_9H_6NOSO_3K) + H_2O.$$

Hiergegen wendet sich Sonntag (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte, Bd. XV, 299), welcher auf Grund seiner Untersuchungen zu der Annahme kommt, daß das Chinosol ein Gemenge aus Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat darstellt, in welchem die beiden erwähnten Körper auch nicht einmal in molekularen Mengen enthalten sind.

Ebenso fand auch Brahm (Ztschr. f. physiol. Chemie, 28, 448), daß Chinosol weder eine Ätherschwefelsäure noch eine Sulfosäure des Chinolins ist, sondern ein Gemenge aus o-Oxychinolinsulfat mit Kaliumsulfat, und zwar aus folgenden Beobachtungen: 1. Während Sulfosäuren und Ätherschwefelsäuren gegen Alkali sehr widerstandsfähige Verbindungen sind, gelingt es, aus einer wässerigen Chinosollösung schon nach Zusatz eines schwachen Alkali (CO_3Na_2 oder CO_3HNa) mittels Chloroform Oxychinolin abzutrennen. 2. Sulfosäuren und Ätherschwefelsäuren werden durch Chlorbaryum nicht gefällt, in einer wässerigen Chinosollösung dagegen entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat. 3. Wäscht man Chinosol mit Alkohol, so hinterbleibt Kaliumsulfat. Aus dem alkoholischen Filtrat scheidet sich beim Verdunsten Oxychinolinsulfat in schönen Nadeln aus. 4. Läßt man eine konzentrierte Chinosollösung auf dem Uhrglase verdunsten, so erkennt man unter dem Mikroskop sofort Kaliumsulfatkrystalle.

Vorstehende Reaktionen konnten nun auch mit der isolierten gelben Substanz erhalten werden.

Zu einem etwas anderen Resultat hinsichtlich der Zusammensetzung des Chinosols kommt Fernau (Ztschr. d. Allg. Österr. Apotheker-Vereins, 1905, 13). Er bestimmte den Oxychinolingehalt, die Schwefelsäure und das Kaliumsulfat und äußert sich dahin, daß Chinosol offenbar ein Gemisch aus 92.7% oxychinolinsulfosaurem Kali + H_2O und 7.7% Oxychinolinsulfosäure, $C_9H_6NOSO_3H$, sei.

Da nach Sonntag (loc. cit.) Chinosol durch Alkohol quantitativ in Oxychinolinsulfat und Kaliumsulfat zerlegt wird, mußte sich in dem alkoholunlöslichen Pulver das Kaliumsulfat befinden. Es wurden erhalten: wasserlösliches Salz = 1.268%, darin SO_3 = 0.613%, berechnet auf SO_4K_2 = 1.333%.

Ebenso mußte der alkohollösliche, dunkle Rückstand die Oxychinolinverbindung enthalten. Er wurde mit heißem Wasser ausgezogen. Die Lösung war intensiv gelb gefärbt, trübte sich beim Erkalten und wurde beim Erwärmen wieder klar. Sie roch aromatisch safranartig. Mit Eisenchlorid wurde die Lösung dunkelgrün gefärbt, mit Baryumchlorid und Bleiacetat traten Fällungen ein. Um das Oxychinolin selbst noch nachzuweisen, wurde die wässerige Lösung eingeengt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein geringer Rückstand, der aus glasglänzenden, teilweise bis zu 10 mm langen Nadeln bestand. Er löste sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, die alkoholische Lösung färbte sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Schmelzpunkt ca. 70° C.

Das Pikrat bestand aus gelben Prismen; wegen zu geringer Substanzmenge konnte jedoch der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden.

In der Voraussetzung, daß das Chinosol aus molekularen Mengen, wie oben erwähnt, hergestellt wäre und $^1/_2$ Molekül H_2O, wie meistens angenommen wird, enthielte, würden sich aus der gefundenen Menge SO_4K_2 berechnen: — 174 : 548 = 1.333 : x — 4.20% Chinosol. Da jedoch nach Sonntags Untersuchungen eine wechselnde Zusammensetzung des Chinosols anzunehmen ist, kann die berechnete Chinosolzahl nur einen annähernd genauen Wert vorstellen. Die von den Fabrikanten empfohlene Methode der Bestimmung des Oxychinolingehaltes soll übrigens so unsicher sein, daß sie für die Entscheidung über die Zusammensetzung des Präparates nicht in Frage kommen kann.

Endlich wurde noch zum Nachweis, daß ein Teil der Schwefelsäure in organischer Bindung vorhanden ist, ein aliquoter Teil der Stifte mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit etwas Sodasalpeter verascht, ein anderer Teil aber ohne Alkali verascht und in beiden Aschen die Schwefelsäure bestimmt. SO_3 (Gesamt) = 1,603%, SO_3 (in der Reinasche) = 0.627%.

Der nach dem Ausziehen des Oxychinolinsulfates verbliebene pechartige dunkle Rückstand besaß einen Geruch, der an Tumenol oder Thiol erinnerte. In Wasser schien er unlöslich zu sein, er war wenig löslich in Äther, leichter in Alkohol, Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Er hinterließ beim Veraschen keinen Rückstand, enthielt jedoch Schwefelsäure in organischer Bindung.

Eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde auf Zusatz von H_2O klar, trübte sich aber wieder beim Ansäuern. Die saure Flüssigkeit wurde mit Benzol geschüttelt, ein Teil der Substanz ging mit brauner Farbe in Lösung, ein anderer Teil schied sich ungelöst pechartig ab. Beide Teile enthielten Schwefel in organischer Bindung. Der benzolunlösliche Teil löste sich in Wasser und Alkohol auf. Eine Probe Tumenolum venale, welches bekanntlich auch in H_2O unlöslich ist, wurde in derselben Weise behandelt und verhielt sich ähnlich.

Nach vorstehenden Untersuchungen sind die Estorschen Vaginalstifte aus Kakaobutter unter Zusatz von Talkum angefertigt und enthalten an wirksamen Bestandteilen Chinosol und einen bituminösen, sulfurierten, dem Tumenol ähnlichen Körper.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß der Verkauf dieser Vaginalstifte seitens einer Drogen- und Kolonialwarenhandlung einen Verstoß gegen die Verordnung betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln bedeutet.

---

28. Fascolsalbe. [1]

Von J. Kochs.

In der „Therapie der Gegenwart“, 1905, 492 berichtete Dr. P. Huth über eine neue Salbe, Unguentum Fascoli; er empfiehlt sie wegen ihrer

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung 1906, Nr. 37.

fäulniswidrigen, austrocknenden und sekretionsbeschränkenden Eigenschaften zur Anwendung bei Hautkrankheiten und in der Gynäkologie (vgl. auch Apotheker-Zeitung, 1905, 919). Den wesentlichen Bestandteil soll das bituminöse Mineral Fascol ausmachen, das eine gewisse Verwandtschaft zum Ichthyol sowohl in bezug auf seine Herkunft als auch hinsichtlich seiner Wirkung besitzen soll.

Fascolsalbe wird von der chem.-pharm. Fabrik Otto Hütter-Köln a. Rhein, dargestellt. Preis für 50 g in Porzellankruke 3 M. Unter dem Namen Fascol-Haemorrhoidal-Kapseln bringt genannte Firma außerdem die Salbe in Gelatinekapseln in den Handel. Preis für 23 Stück, à ca. 1.25 g Inhalt, in Blechschachteln 2.30 M.

Je eine Probe dieser Packungen wurde dem Pharmazeutischen Institut zur Untersuchung übersandt. Der Inhalt der Kapseln unterschied sich äußerlich nicht von dem in der Kruke, er war nur etwas weicher.

Die Fascolsalbe stellte eine graugrünliche Masse vor von der Konsistenz einer weichen Paste mit einem schwachen eigentümlichen Geruche. Der Feinheitsgrad der nicht fettartigen Bestandteile ließ sehr zu wünschen übrig, beim Verreiben zwischen den Fingern fühlte sich die Salbe ziemlich sandig an; jedenfalls war sie von einer Beschaffenheit, wie sie vorschriftsmäßig angeriebene Salben in den Apotheken wohl kaum aufweisen dürften.

Zunächst wurde ein Teil der Salbe im Soxhletschen Extraktionsapparat mittels Äther behandelt und das Ätherextrakt mit Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit hinterblieb ein weißer, krystallinischer Rückstand, der folgende Reaktionen gab: Die wässerige Lösung, mit wenig Eisenchlorid versetzt, wurde violett gefärbt; auf Zusatz von Brombromkalium entstand ein dichter gelber Niederschlag; mit überschüssiger Natronlauge und Chloroform erwärmt entstand eine schöne Rotfärbung, die durch Säurezusatz aufgehoben wurde. Der krystallinische Rückstand bestand mithin aus Resorcin. Die im Scheidetrichter verbliebene fettartige Substanz (32.69%) war von gelbbrauner Farbe, roch erwärmt nach Wollfett, besaß die Verseifungszahl = 109.4 und gab die für Wollfett typischen Reaktionen nach Liebermann und Hager-Salkowski. Kohlenwasserstoffe wie Vaselin oder Paraffin waren nicht zugegen.

Um den Gehalt an Bitumen festzustellen, wurde der im Soxhlet verbliebene pulverförmige Rückstand, wie es z. B. auch mit Asphaltgesteinen geschieht, am Rückflußkühler mit Benzol ausgekocht, dieses dann abfiltriert und durch Destillation entfernt. Der geringe Rückstand betrug nur 0.81%, er war gelbbraun und klebrig. Schwefel war in ihm nur in sehr geringen Spuren nachweisbar.

Das von der Benzolauskochung verbliebene Pulver war von gelblichgrauer Farbe. Bis auf einen geringen Anteil organischer Substanz (ca. 2%), die unter dem Mikroskop z. T. als Blattfragmente erkannt wurde, löste sich das Pulver unter starker Kohlensäureentwickelung in Salzsäure auf. Die Lösung wurde auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelblaugrün gefärbt (Gallussäure). Neben etwas Wismut war in der Hauptsache Kalk vorhanden, ferner etwas Kieselsäure, Eisen und wenig

Magnesia. Der Wismutgehalt, berechnet als basisch gallussaures Wismut, Dermatol, betrug 6.25%, während von Kalk, berechnet als kohlensaurer Kalk, 45.36% gefunden wurden.

Der Wassergehalt, durch Destillation mit Xylol ermittelt, betrug etwa 0.7%.

Unguentum Fascoli ist demnach eine Salbe, welche neben 33% Wollfett etwa 6% Dermatol, etwa 2% Blattpulver, etwas Resorcin und im übrigen eine körnige, hauptsächlich aus Calciumkarbonat bestehende Mineralsubstanz enthalten dürfte. Der Gehalt an benzollöslichem Bitumen ist nur sehr gering. Da anscheinend von seiten des Darstellers auf die bituminöse Substanz großer Wert gelegt wird, wäre es wohl auf alle Fälle richtiger, wenn an Stelle des Rohgesteins das isolierte Bitumen verwendet würde, wie es ja bei Ichthyol und ähnlichen Präparaten geschieht.

29. Fleur de Cologne.[1]

Von J. Kochs.

Der nämlichen Firma, Otto Hütter in Köln a. Rh., welche die Fascolsalbe in den Handel bringt (vgl. die vorherstehende Arbeit), entstammt auch das Haarstärkemittel „Fleur de Cologne“.

Eine Originalflasche dieses Mittels Nr. 1 wurde dem Pharmazeutischen Institut zur Untersuchung übersandt. Inhalt 170 ccm, Preis 2 M. 50 Pf.

Zur dauernden Beseitigung der Schuppen und zur Verhütung von Haarausfall ist laut Gebrauchsanweisung in der ersten Woche täglich eine Einreibung der Kopfhaut mit 5—8 g Fleur de Cologne zu machen, später genügt zeitweise eine Einreibung.

Fleur de Cologne stellt eine gelblich-grüne, alkoholische Flüssigkeit dar von saurer Reaktion, vorwiegend nach Pfefferminz riechend.

Wurde der Alkohol verjagt, so krystallisierte aus dem wässerigen Rückstand ein Körper in nadelförmigen Krystallen aus, der sich leicht in Alkohol und in Äther löste, beim Erhitzen auch allmählich in Wasser. Der Schmelzpunkt betrug 156° C. Die Lösung wurde mit Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Der Körper bestand aus Salizylsäure.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wurde die Lösung vor dem Verjagen des Alkohols alkalisch gemacht, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure wieder angesäuert und mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt. Es wurden 1.70% ermittelt.

Beim Auflösen des Trockenrückstandes durch Auskochen mit Wasser hinterblieb ein geringer grüner Bodensatz, der sich in Alkohol leicht auflöste. Er wurde mittels Spektroskop als aus Chlorophyll bestehend ermittelt. Eine Prüfung auf Glyzerin verlief negativ. Asche war nur in Spuren vorhanden, sie bestand aus Chloriden und Karbonaten von Alkalien.

Es ergab sich folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Gewichtsprozenten:

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 91.

Spezifisches Gewicht	0.9265
Alkohol	46.960 %
Extrakt	1.872 %
davon Salizylsäure	1.835 %
Asche	Spuren

Das Haarstärkungsmittel Fleur de Cologne ist eine rund 2% Salizylsäure enthaltende Lösung in gleichen Teilen Spiritus und Wasser, die mit Chlorophyll aufgefärbt und vornehmlich mit Pfefferminzöl parfümiert ist. (Nach Angabe des Fabrikanten sollen Kräuterabkochungen Verwendung finden.)

30. Fromosasprudel. [1]

Von J. Kochs.

Dieses Mittel wird von der Fromosa-Gesellschaft G. m. b. H.-Berlin W., 62, Lutherstraße 48/49, vertrieben und soll laut Broschüre „Der Weg zum Glück" von Léon Comte de Cerise gegen alle möglichen Leiden anwendbar sein und Wunder wirken. Der Sprudel wird als Nervenstärkungsmittel empfohlen, ferner bei Halskatarrh, Schnupfen, Rheuma, Nervosität, Erschlaffung der Haut, Ohnmacht, Erbrechen, Fußschweiß, Frostbeulen, Schuppenbildung u. s. f. Das Mittel ist für 25 Pf., 50 Pf. und 1 M. erhältlich.

In einer flachen, eckigen Flasche zu 125 ccm befand sich eine klare, wasserhelle Flüssigkeit von alkalischer Reaktion, die einen Geruch nach Alkohol und Menthol besitzt.

Spezifisches Gewicht 0.9810

In 100 ccm der Flüssigkeit waren enthalten:

Alkohol	17.820 g
Extrakt	0.872 „
Asche	0.770 „

Der alkalische wässerige Rückstand der Alkoholdestillation wurde mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure titriert, wobei Kohlensäure entwich. Gehalt an Natriumbikarbonat = 0.83 g. Neben Na und CO_2 wurden in der Asche geringe Mengen SO_3 und Ca nachgewiesen.

Wurde Fromosa etwas angesäuert, so entstand eine Opaleszenz, die auf Zusatz von Alkohol oder beim Kochen mit Natronlauge wieder verschwindet.

Beim Eindampfen schieden sich nach dem Verjagen des Alkohols einige Tröpfchen einer öligen Flüssigkeit ab, die sich durch Konsistenz und Geruch beim Veraschen als ein Harz erwiesen.

Fromosasprudel scheint somit in der Hauptsache ein mit gewöhnlichem Wasser und etwa 22 Volumprozente haltendem Alkohol hergestellter, verdünnter Spiritus zu sein, der etwa 0.8% Natriumbikarbonat und geringe Mengen Menthol und einer harzartigen Substanz enthält.

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 59.

31. Fulgural.[1])

Von J. Kochs.

Als ein bewährtes Mittel gegen sämtliche Unreinigkeiten des Blutes, Krankheiten des Stoffwechsels, Vollblütigkeit, Fettsucht, sowie sämtliche Beschwerden der Verdauungsorgane, wird unter dem Namen „Fulgural“ von der Fabrik chem.-pharm. Präparate Dr. A. Steiner und Apotheker E. Schulze-Braunschweig seit einiger Zeit ein Präparat in den Handel gebracht.

Laut Gebrauchsanweisung ist die Dosis: für Erwachsene morgens und abends vor dem Schlafengehen 1—2 Eßlöffel, für Kinder entsprechend weniger. Preis pro $^1/_1$ Flasche 3.75 M.

Fulgural war eine trübe, hellbraune Flüssigkeit, welche nach Wein und verschiedenen Kräuterauszügen roch. Der Geschmack war dem Geruche entsprechend, verstärkt durch den bitteren Geschmack der schwefelsauren Magnesia. Fulgural war von saurer Reaktion.

Die Untersuchung des Mittels ergab:

Spezifisches Gewicht bei 15° C	1.0803
In 100 ccm Flüssigkeit waren enthalten	Gramm:
Alkohol	9.34
Extrakt	16.40
Rohrzucker	1.18
Direkt reduzierender Zucker (berechnet als Invertzucker)	11.98
Gesamtsäure	1.26
Flüchtige Säuren	0.105
Asche	2.65
darin MgO	1.645

Wurde Fulgural mit Benzol ausgeschüttelt und letzteres mit Ammoniakflüssigkeit unter vorsichtigem Erwärmen vermischt, so nahm die Ammoniakflüssigkeit eine rötliche Färbung an (Bornträgers Reaktion auf emodinhaltige Stoffe).

Aus der gefundenen Menge MgO (1.645 g) berechnen sich für 100 ccm Fulgural 10.11% Magnesium sulfuricum. Giftige Alkaloide waren nicht aufzufinden, die Auszüge, nach Dragendorffs Verfahren hergestellt, schienen nur indifferente Bitterstoffe zu enthalten.

Fulgural ist also ein etwa 10% Alkohol enthaltender, mit etwas Zucker versetzter, weiniger Auszug verschiedener pflanzlicher, u. a. emodinhaltiger, nicht starkwirkender Drogen, der etwa 10% Bittersalz gelöst enthält.

32. Gallensteinmittel.[2])

Von J. Kochs.

Dem Pharmazeutischen Institut wurde ein „Gallensteinmittel“ zur Untersuchung übersandt. Es befand sich in 5 braunen 200 g-Arznei-

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 102 103.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 49.

flaschen sowie in einer Flasche à 100 g. Die Flaschen waren tektiert, jedoch ohne jede Bezeichnung.

1. Der Inhalt der 5 größeren Flaschen schien von gleicher Beschaffenheit zu sein; eine nach dem Absetzen klare, hellbraune Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion, welche nach aromatischen Tinkturen roch und etwas bitter und salzig schmeckte. Am Boden befand sich ein weißer, krystallinischer Satz, der sich als Natriumbikarbonat erwies.

Das spezifische Gewicht der klaren Flüssigkeit = 1.0204,
das spezifische Gewicht des Destillates = 0.9831,
entsprechend 10.44 g Alkohol in 100 ccm.

Der Gesamtinhalt einer Flasche wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, nach dem Absetzen filtriert und ausgewaschen. Der alkoholunlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und mit Normalsalzsäure titriert. Gehalt an Natriumbikarbonat in 200 ccm = 15.14 g.

Der alkohollösliche Anteil wurde vom Alkohol befreit, mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach nochmaliger Reinigung hinterblieb ein geringer, weißer, krystallinischer Rückstand von bitterem Geschmack, der sich in schwefelsäurehaltigem Wasser mit blauer Fluoreszenz löste und die Thalleiochinreaktion gab, mithin also aus Chinin bestand.

Eine Prüfung des Präparates auf emodinhaltige Abführmittel verlief negativ.

Aus obigen Prüfungsergebnissen sowie dem Geruch und Geschmack der Flüssigkeit läßt sich schließen, daß der Inhalt jeder der 5 Flaschen à 200 ccm ungefähr folgende Zusammensetzung hat: Natriumbikarbonat 15 g, zusammengesetzte Chinatinktur 30 g, Wasser ad 200 g.

2. Die Flüssigkeit, welche sich in der 100 g-Flasche befand, hatte das Aussehen eines Fluidextraktes und roch nach Pfefferminzöl. Der Geschmack war unangenehm bitter.

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit = 1.0307,
das spezifische Gewicht des Destillates = 0.9721,
entsprechend 19.07 g Alkohol in 100 ccm Flüssigkeit.

Extraktgehalt = 19.32 g in 100 ccm Flüssigkeit,
Asche = 0.50 g in 100 ccm Flüssigkeit.

Das Präparat gab eine kräftige Reaktion nach Bornträger auf emodinhaltige Abführstoffe.

Wurde eine sehr verdünnte wässerige Lösung des Mittels mit einigen Tropfen einer Kupfersulfatlösung und mit wenig Wasserstoffsuperoxyd gelinde erwärmt, so entstand eine schön himbeerrote Färbung, wie sie für Aloë charakteristisch ist.

Ein Teil der Flüssigkeit wurde mit Natriumkarbonat auf dem Wasserbade erhitzt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und die warme Lösung sodann nach Abscheidung der harzigen Bestandteile mit einem großen Überschuß Wasser verdünnt. Der entstandene gelbgraue Bodensatz konnte möglicherweise Cascarin, den Bestandteil von Rhamnus Purshiana, enthalten, welches nach Leprince als Methylquercetin anzusehen ist. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht Cascarin in

Jodmethyl und Quercetin über, welches in kaltem Wasser fast gar nicht löslich ist. Der mit Jodwasserstoffsäure erhitzte feuchte gelbgraue Bodensatz wurde daher in kaltes Wasser gegossen, der geringe Niederschlag sodann in Alkohol aufgenommen und mit Eisenchlorid versetzt. Es entstand eine dunkelgrüne Färbung, welche beim Erhitzen braunrot wurde.

Die extraktreiche Flüssigkeit der kleineren Flasche scheint demnach aus einem Gemisch von Pfefferminzwasser, Aloëtinktur und Cascara-Fluidextrakt zu bestehen.

33. Grandira.[1])

Von J. Kochs.

Auf Grund der angeblich epochemachenden Entdeckung der Professoren Roux und Metschnikoff in Paris, welche die Schutzwirkung von Kalomeleinreibungen gegen Syphilis zum Gegenstand hat, wird seitens der Apotheke von Gabriel Levy-Mülhausen i. E., Wiedemannstraße 19, unter dem Namen „Grandira, Schutzcreme gegen Syphilis" eine weiche Salbe in Tuben in den Handel gebracht.

Grandira soll nach der einschlägigen Fachliteratur als wirksamen Bestandteil 30% Merkurochlorid enthalten.

Der Gebrauchsanweisung nach entfaltet der Creme noch seine volle schützende Wirkung, falls er sogar erst nach 24 Stunden benutzt werden kann.

Wie die Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm., 1906, Heft 3, 244 übrigens mitteilt, soll sich die von genannten Forschern aufgestellte Hypothese nicht bewahrheitet haben.

Das Mittel stellte eine rosagefärbte, leicht parfümierte, weiche Salbe dar von gleichmäßiger Beschaffenheit, wie sich beim Verreiben auf schwarzer Glasplatte ergab.

Die Untersuchung bestätigte die Anwesenheit von Kalomel; Sublimat wurde nicht gefunden. Beim Behandeln mit Äther löste sich die Salbe bis auf den Kalomel auf, nicht aber in Petroläther. In dieser Flüssigkeit blieben neben Kalomel noch einige flockige Abscheidungen ungelöst, wahrscheinlich aus Oxyfettsäuren bestehend. Eine Bestimmung des Kalomels durch Abfiltrieren und Auswaschen aus dieser Petrolätherlösung schien daher nicht angebracht. Da sich außerdem Kalomel unter Umständen auch beim Behandeln mit Äther etwas zu zersetzen vermag, erfolgte die Quecksilberbestimmung elektrolytisch.

Die Salbe wurde in Wasser geschmolzen, das Merkurochlorid mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium oxydiert und die Fettmasse mit heißem Wasser ausgewaschen.

Die wässerige Lösung wurde der Elektrolyse unterworfen:

I. Aus 1.9133 g Grandira wurden erhalten 0.1440 g Quecksilber = 7.53% Hg, entsprechend 8.86% HgCl.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906. Nr. 104.

II. Aus 1.8916 g Grandira wurden erhalten 0.1436 g Quecksilber = 7.63% Hg, entsprechend 8.99% HgCl.

Wie eine Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab, war sämtliches Quecksilber niedergeschlagen.

Die auf dem Filter zurückbleibende Salbenmasse war von gelblicher Farbe und vaselinartiger Beschaffenheit. Die Anwesenheit von Fettsäuren und der Nachweis der Cholesterinreaktion ließen darauf schließen, daß außer Vaseline auch Fette pflanzlicher oder tierischer Abkunft zur Verwendung gelangten.

Die untersuchte Probe Grandira besaß also nur einen Gehalt von rund 9% Kalomel.

---

34. Grazianapräparate.[1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Graziana-Zehrkur“ bringt die Firma Otto Reichel, Berlin SO., Hygienisch-kosmetische Fabrik, verschiedene Präparate in den Handel.

1. Ein Paket Tee in Papierbeutel, Inhalt etwa 150 g; graubraunes, mittelfeines Pulver von kräftigem, nicht unangenehmem Geruch.

2. Eine Schachtel mit 40 Capsul. amylac.; Inhalt dieser je 0.2 g eines hellgraubraunen, feinen Pulvers.

3. Eine Schachtel mit 86 Pillen à 0.22 g.

Jedem Präparat ist ein Prospekt beigegeben, in dem es u. a. heißt: „Jugendliche Schlankheit, keine Hungerkur nötig, naturgemäße Zehrkur! Auch die korpulentesten Damen und Herren erhalten eine jugendlich schlanke Gestalt, harmonisch schöne Figur, graziöse Form der Taille durch den unschädlichen Gebrauch des für den Organismus natürlich wirkenden Präparats „Graziana“ ohne wesentliche Diät, ohne Änderung der Lebensweise in der eigenen Häuslichkeit. Voller Ersatz der teuren Brunnen- und Vermeidung gefährlicher Entfettungskuren. Graziana ist ein natürliches Pflanzenstoffpräparat nach wissenschaftlichen Grundsätzen auf Basis von Meerespflanzen hergestellt, unter Garantie frei von allen schädlichen und scharfwirkenden, der Gesundheit irgendwie nachteiligen Bestandteilen.“ Preis eines jeden Präparates 3 M., bei 6 Paketen 2.50 M.

Die Untersuchung der Präparate ergab folgendes: Sie bestanden in der Hauptsache aus Pflanzenstoffen, welche beim Einweichen in Wasser schleimig wurden und einen gelbbraunen Farbstoff absonderten. Der wässerige Auszug schmeckte salzig und gab die Reaktionen auf schwefelsaure und salzsaure Salze. Die mikroskopische Untersuchung ließ erkennen, daß die Pflanzentrümmer sämtlicher Präparate demselben Typus angehörten. Aus dem anatomischen Bau und aus der Gegenwart der in die Oberfläche eingesenkten Fruktifikationsorgane wurde auf Fucusarten geschlossen.

Der Gebrauch von Fucus vesiculosus L. gegen Fettleibigkeit ist alt und schon längst bekannt (s. Hagers Handbuch). Gewöhnlich wird

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 19.

jedoch das Extrakt benutzt; Mercks Index 1902, 100, führt z. B. ein Extr. Fuci vesicul. hydroalcoholic. spiss. und sicc. an. Gebrauch bei Fettsucht, Obesitas, Skrofeln, Bronchocele etc. Dosis 0.06—0.3 g in Pillen.

Wie erwähnt, enthalten die untersuchten Grazianapräparate jedoch die Pflanze in gepulverter Form. Der Gehalt an Mineralstoffen ist nicht gleichmäßig, wahrscheinlich werden die Pillen noch einen Zusatz an Sulfaten und Chloriden, die ja schon an und für sich die natürlichen Begleiter der Meerespflanzen sind, erhalten haben.

	Tee	Kapseln	Pillen
Asche	16.06 %	17.94 %	41.33 %
SO_3	6.33 „	1.86 „	12.73 „
Cl	3.60 „	3.80 „	9.98 „

In den Pillen wurde ferner noch mittels der Bornträgerschen Methyloxyanthrachinonreaktion ein Emodin enthaltender abführender Stoff nachgewiesen.

In der „Zeitschrift des Allgem. österreich. Apotheker-Vereins“ 1903, 14, S. 429 ff. ist eine Arbeit von E. Weis-Wien erschienen, welche sich mit dem Nachweis des Jods in Fucus vesiculosus und in den daraus hergestellten Präparaten beschäftigt. Neben den Grazianapräparaten untersuchte Weis auch das Mercksche Extrakt auf Jodgehalt und kommt hierbei zu dem Schluß, daß sich das Jod in Form einer organischen Verbindung in Fucus vesiculosus befindet.

In den Grazianapillen konnte er weder Jod noch Schwefelsäure noch Salzsäure nachweisen. Sein Verfahren zur Jodbestimmung besteht in der Hauptsache darin, daß er die organische Substanz mit Kalihydrat und etwas Kaliumnitrat zerstört, die filtrierte Lösung unter Zusatz von rauchender Salpetersäure mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt, diesen mehrmals mit Wasser auswäscht und nach Zusatz einer 1%igen Natriumbikarbonatlösung mit einer $\frac{n}{1000}$ Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Nichteintreten der Jodreaktion allein darf jedoch nicht zu dem Schlusse verwertet werden, daß Fucus vesiculosus in dem von ihm untersuchten Grazianapräparat nicht enthalten sei, da der Jodgehalt bei längerem Auslaugen durch Meerwasser, wie er und auch Pellieux an Fucus vesiculosus nachgewiesen haben (vgl. auch Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, II, 652), fast ganz verschwinden kann.

Zum qualitativen Nachweis des Jods in dem Grazianatee bediente ich mich der empfindlichen Probe nach Jolles, indem ich eine größere Menge (20 g) wie oben zerstörte, das Filtrat der wässerigen Lösung einengte und vorsichtig unter Kühlung mit Salzsäure übersättigte. Mittels dieser Flüssigkeit konnte auf Zusatz von schwacher Chlorkalklösung eine Violettfärbung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nicht erzielt werden, wohl aber entstand auf Zusatz von Stärkelösung und Überschichtung mit einer verdünnten Chlorkalklösung an der Berührungsstelle eine zwar schwache, aber doch deutlich wahrnehmbare Blaufärbung. Da Jod mithin nur in äußerst geringen Spuren vorhanden war, wurde von einer quantitativen Bestimmung abgesehen.

35. Großmanns Kraft- und Nähremulsion.[1])

Von J. Kochs.

Das Präparat wird von der Firma Fritz Großmann-Magdeburg, G. m. b. H., in flachen Flaschen (à 125 ccm), die in einem blaubeklebten Karton verpackt sind, und denen ein Prospekt der Firma über ihre verschiedenen Präparate, wie „Eisen-Kraftessenz, Kraft- und Nährhämatogen, Emulsion, Alpenkräuter-Gesundheitswein, Nerven-Kraftnahrung, Warzenstift, Zahnengel und Clavopadin" beigefügt ist, in den Handel gebracht. Auf den Etiketten ist neben der Gebrauchsanweisung der Vermerk vorhanden: „Gr. Kraft- und Nähremulsion ist die leichtverdaulichste und bestbekömmlichste Form des medizinischen Lebertrans" und ferner „diese Emulsion ist kein Geheim- oder Heilmittel, sondern ein beliebtes Hausmittel von höchst konzentrierter Nährkraft".

Großmanns Emulsion erwies sich als eine weißliche, dicke Emulsion mit dem Geruche nach Lebertran und Pfefferminzöl und süßem Geschmack.

Die eingehende Untersuchung ergab: Das emulgierte Öl besaß nach seiner Isolierung die Eigenschaften und Konstanten (V.-Z. 182.3, J.-Z. 131.2) des hellen Lebertrans, andere Öle, z. B. Sesamöl, waren nicht nachzuweisen. Zur Erzielung des süßen Geschmacks war nur Glyzerin, kein Zucker verwendet worden. Nach Behandlung der abgeschiedenen wässerigen Flüssigkeit mit Salzsäure unter Druck wurde infolge Verzuckerung des Gummi Fehlingsche Lösung reduziert. Der Aschengehalt war sehr gering (0.12°/₀); in der Asche waren enthalten: etwas Kalk und Alkalien, wenig Kohlensäure, Phosphor und Chlor. Wurde die Emulsion mit Salzsäure erhitzt und die abgeschiedene, wässerige Flüssigkeit filtriert, so entstand in dem Filtrat auf Zusatz von Quecksilberchlorid ein geringer, weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag von Quecksilberchlorür. Diese Reaktion gilt als Identitätsreaktion für Hypophosphite. Der Gehalt an Calciumhypophosphit kann nur sehr gering sein, aus der ermittelten Menge Calciumoxyd 0.031°/₀ berechnet sich das Calciumhypophosphit zu 0.093°/₀.

Nach § 1 der Verordnung, betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln vom 22. Oktober 1901, sind Heilmittel als Mittel zur Beseitigung oder Linderung von Krankheiten bei Menschen oder Tieren definiert. Derartige Mittel dürfen also, von bestimmten Ausnahmen abgesehen, nicht außerhalb der Apotheken feilgehalten oder verkauft werden. Viele der bisher ergangenen Gerichtsentscheidungen sprechen sich nun dahin aus, daß Arzneimittel, welche nur als sogenannte Vorbeugungsmittel dienen sollen, dem freien Verkehr überlassen sind. Zu einem entgegengesetzten Erkenntnis kommt das Oberlandesgericht Naumburg vom 7. September 1896, welches den Begriff Heilmittel in folgender Weise definiert:

> „Allein auch abgesehen hiervon ist der begreifliche Zweck eines Heilmittels nicht mit dem Berufungsrichter auf die Beseitigung schon vorhandener krankhafter Zustände zu beschränken. Derselbe umfaßt vielmehr im Sinne des § 367, 3 St.-G.-B. und der K.-V. vom 27. Januar 1890 auch solche Zubereitungen der in Rede stehenden Art, welche

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 24.

auf Beförderung der Gesundheit durch Verhütung von Krankheiten abzielen, und diese vorbeugende Wirkung wird zweifellos in der Anweisung dem fraglichen Pulver zugeschrieben."

Zweifellos ist nun wohl vorliegendes Präparat als eine flüssige Mischung bzw. Lösung in dem Sinne der kaiserlichen Verordnung anzusehen und daher als Mittel zur Beseitigung oder Linderung von Krankheiten dem Verkehr außerhalb der Apotheken nicht überlassen. Anders liegt der Fall bei dem Verkauf von Lebertran mit Pfefferminzöl für sich allein, denn diese Mischung ist freigegeben.

In dem schon erwähnten Prospekt bezeichnet der Fabrikant seine Kraft- und Nähremulsion zwar nicht direkt als ein Mittel zur Beseitigung oder Linderung bestehender Krankheiten, wohl aber indirekt dadurch, daß die Krankheiten besonders namhaft gemacht werden als unmittelbare Folgeerscheinungen von unvollkommener Knochenbildung oder schweren Zahnens bei Kindern, denen nicht Großmanns Emulsion eingegeben wird. Es kann das Publikum durch den Satz „Großmanns Emulsion ist — — befähigt — die während dieser Periode leicht auftretenden Krankheiten, besonders Brechdurchfall, Zahnfieber etc. zu verhüten" veranlaßt werden, das Präparat als Mittel auch zur Beseitigung bestehender Krankheiten zu betrachten und zu kaufen.

---

36. Haarfärbemittel.[1])

Von J. Kochs.

Von privater Seite wurde der Rest einer Haarfärbetinktur übersandt mit dem Ersuchen, auf etwaige schädliche Bestandteile zu prüfen.

Es war eine schwarzbraune Flüssigkeit mit reichlichem schwarzen Bodensatz, die stark nach Moschus roch, sehr schwache alkalische Reaktion zeigte und Wolle intensiv schwarz färbte. Da Metallsalze irgend welcher Art nicht zugegen waren, also als schädliche Bestandteile auch nicht in Betracht kommen konnten, wurde zunächt versucht, Paraphenylendiamin nachzuweisen, welches bekanntlich zu Haarfärbemitteln Verwendung findet und neuerdings durch Bundesratsbeschluß vom 1. Februar d. J. der Abteilung III des Giftverzeichnisses zugereiht worden ist. Verfasser hatte vor Jahren selbst Gelegenheit, die sich in heftiger Hautentzündung äußernde Wirkung eines genannten Körper enthaltenden Haarfärbemittels an einem etwa 60jährigen Manne zu beobachten. Die obere Kopfhälfte war stark angeschwollen, überall traten Ekzeme hervor und sonderten reichlich seröse Flüssigkeit ab. Begleitet war diese Entzündung von heftigem Brennen, Jucken und fieberartigem Zustande. Einige Zeit später wurde denn auch vor diesem Haarfärbemittel „Juvenil" oder „Juventa" seitens des hygienischen Instituts in Hamburg gewarnt.

Mit derartigen Paraphenylendiamin enthaltenden Kosmeticis hat sich übrigens auch der Kantonschemiker Prof. Dr. Kreis-Basel eingehend beschäftigt. Es wurde daraufhin vom dortigen Sanitätsdepartement verboten, folgende Mittel zu verkaufen:

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 29.

1. Eau de Raffah, Paris.
2. Kronen-Nuß-Extrakt-Haarfarbe, Nürnberg.
3. Nutin, Dresden.

Später fand Kreis noch in dem „Fenor" aus Zürich Paraphenylendiamin.

Zur Identifizierung dieses Körpers werden folgende Reaktionen empfohlen (Jahresbericht 1903 des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt):

1. Die salzsaure Lösung des Paraphenylendiamin mit Natriumhypochloritlösung im Überschuß gekocht, gibt einen weißen flockigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 124° krystallisiert.

2. Mit Schwefelwasserstoffwasser und Eisenchlorid gelinde erwärmt, färbt sich die salzsaure Lösung violett (Lauthsches Violett).

3. Wird eine sehr verdünnte, schwachsaure Lösung von Paraphenylendiamin und Anilin mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht eine blaue Färbung (Indaminreaktion).

Nach H. Blau (Zeitschr. des Allg. Österr. Apoth.-Ver., 1906, Nr. 1) eignet sich auch die sogenannte Ligninreaktion zum Nachweis in Kosmeticis: Lösungen von Paraphenylendiamin geben auf Holz ziegelrote Färbungen, welche auf Zusatz von Essigsäure heller werden.

Eine Isolierung des Paraphenylendiamins aus der übersandten Probe durch Ausschütteln mit Äther und Sublimierung konnte bei dem geringen, zum Teile schon zersetzten Material nicht ausgeführt werden. Wohl aber wurden die Farbreaktion 2 und 3 sowie die Ligninreaktion einwandfrei erhalten. Der Zusatz des Eisenchlorids darf nur ein geringer sein. Die Ligninreaktion gelang am besten beim Auftragen der Flüssigkeit mittels des angefeuchteten Flaschenkorkes.

Nach Untersuchungen von H. Blau beruht die hautreizende Wirkung darauf, daß sich ein Zersetzungsprodukt in Form feiner Flitter bildet, die in das Hautgewebe eindringen und sich dort festsetzen. E. Erdmann und E. Vahlen bezeichnen als Ursache die Bildung des Chinondiimins, eines Körpers, der aus dem Paraphenylendiamin als erstes Oxydationsprodukt leicht entsteht.

Ursprünglich war das Paraphenylendiamin nur zur Schwarzfärbung von Rauchwaren in Aussicht genommen, ja Erdmann warnte schon damals, lebendes menschliches Haar damit zu behandeln. (Arch. f. exper. Pathol. und Pharm., Bd. 53, 401 und E. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem., Bd. 18, 1377.) Da nun trotzdem Haartinkturen mit dieser Verbindung immer wieder von Zeit zu Zeit auftauchen, sah man sich veranlaßt, nach unschädlichen und doch wirksamen Ersatzmitteln Umschau zu halten. Zunächst wurden von E. Tomasczewski und E. Erdmann Metol, p-Aminophenol und p-Amidodiphenylamin auf ihre hautreizende Wirkung geprüft. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß auf der Beugeseite beider Vorderarme eine Hautpartie mit Seifenspiritus gereinigt, dann mit 2%iger Sodalösung abgespült und sorgfältig abgetrocknet wurde. Das zu prüfende Mittel wurde nun als 1—2%ige Lösung teils aufgepinselt, teils als feuchter Verband für 5—6 Stunden appliziert.

Da durch diese Körper sowie noch eine Reihe anderer leicht oxydabler Basen, welche Oxydationsfarben liefern und demnach als Haarfärbemittel zu dienen vermögen, in Berührung mit der Haut mehr oder minder starke Reizerscheinungen auch bei Personen hervorgerufen wurden, welche nicht durch Überempfindlichkeit der Haut prädestiniert waren, mußte von der Verwendung rein basischer Substanzen Abstand genommen werden.

Die bekannte Erscheinung, daß innerlich giftig wirkende Substanzen durch Sulfurierung entgiftet werden (vgl. S. Fränkel, Arzneimittelsynthese, 1906, pag. 92), führte zu dem Gedanken, daß auch vielleicht die hautreizende Wirkung durch Einführung einer Sulfogruppe bei genannten Basen verschwinden könnte, zumal da durch die Sulfurierung die Körper in Wasser löslicher geworden sind und sich namentlich leicht löslich in allen alkalischen Gewebsflüssigkeiten erwiesen, so daß dadurch die Möglichkeit einer Ablagerung der unoxydierten Substanz in fester Form innerhalb des Hautgewebes beschränkt oder aufgehoben wird. Die angestellten Versuche bestätigten diesen Gedanken, und es gelang Erdmann und Tomasczewski durch Mischung der Natriumsalze von Orthoaminophenolsulfosäure und Paraaminodiphenylaminsulfosäure ein geeignetes und unschädliches Mittel zur Färbung des lebenden menschlichen Haares zusammenzustellen. Diese Mischung kommt in neuester Zeit unter dem Namen Eugatol in den Handel. (Apoth.-Ztg., 16, 153; Münchener med. Wochenschrift, 1906, Nr. 8, pag. 359; J. Thomann, Schweiz. Wochenschrift f. Chemie und Pharm., 1904, 680; Bericht des Hygien. Institutes in Hamburg, 1900/02, 87.)

37. Dr. John P. Haigs Goitre Cure.[1])

Von J. Kochs.

Das Mittel wird von Dr. P. Haig, bor. Fifth and Race Sts., Cincinnati, C., vertrieben. In einem kleinen Pappkarton waren enthalten:

1. Zwei Pulver à 2 g, in rosa Papierkapseln,
2. etwa 5 g einer rotgefärbten Salbe in einer flachen Milchglasdose,
3. zehn braune Pastillen à 0.4 g und
4. 21 rote Pastillen à 0.12 g in kleinen Gläschen.

Laut Gebrauchsanweisung sollen die Pulver zum Vertreiben der Blähungen in Wasser genommen werden. Sie bestanden aus Natriumbikarbonat, welches schwach rot angefärbt war. Von der Salbe soll ein kleines Quantum in die Haut über dem Kropfgewächs gründlich 10 bis 20 Minuten lang eingerieben werden, und zwar einmal täglich, vorzugsweise gegen Abend. Die Salbe ist etwas fest und soll daher bei zarter Haut mit Fett oder Vaseline vermischt werden. In der Hauptsache bestand sie aus mit Natronhydrat verseiften Fettsäuren und reichlichen Mengen halbfester, gelber Kohlenwasserstoffe; Jodverbindungen irgend welcher Art waren nicht nachzuweisen.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 19.

Die braunen Pastillen waren mit Zucker und Kakao überzogen, der Kern bestand aus einer Tablette, à 0.3 g, welche einen anscheinend aus Kollodium bestehenden Überzug erhalten hatte. Sie sollen zur Regulierung des Stuhlgangs dienen und enthielten etwas Stärke, Natriumbikarbonat, Kümmelöl und Aloë. Die Bornträgersche Reaktion trat sehr kräftig ein.

Von den rotgefärbten kleinen Pastillen sollen Erwachsene eine Pastille dreimal täglich nach dem Essen nehmen, Kinder einen Bruchteil ($^1/_3$) davon. Unter dem rotgefärbten Überzug kam beim Aufweichen eine Tablette à 0.12 g hervor. Sie bestand aus einer schwammigen, extraktreichen Masse, welche Wasser intensiv gelb färbte, ferner aus etwas Stärke und Pfefferminzöl. Einige dieser Pastillen wurden zunächst nach Dragendorff (Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften) untersucht, es konnte aus ihnen Berberin in verhältnismäßig reichlicher Menge isoliert werden. Eine alkoholische Lösung dieses gelblichen Rückstandes, mit Jodjodkalium versetzt, gab einen grünglänzenden flimmernden Niederschlag, in dem sich mikroskopische rotbraune, ins Violette spielende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Berberin und farblose Krystalle von Bijodberberin nachweisen ließen. Erstere polarisierten das Licht. Die angesäuerten Lösungen des Niederschlags gaben ferner mit Chlorwasser anfangs eine rote Färbung, später einen braunen, flockigen Niederschlag. Von den Berberin enthaltenden Wurzeln wie Berberis, Colombo, Xanthorrhiza und Hydrastis wurde zunächst auf letztere geprüft. Analog der Vorschrift des D. A.-B. bei Extr. Hydrast. fluid. wurden nun einige Pastillen auf Hydrastin untersucht. Der geringe, etwas 9 mg betragende, isolierte Rückstand wurde in wenig mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst und mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) bis zur Entfärbung geschüttelt. Die Anwesenheit von Hydrastin gab sich durch eine deutliche, blaugrüne Fluoreszenz zu erkennen. Die roten Pastillen enthielten demnach das Extrakt des Hydrastis-Rhizoms.

---

38. Dr. B. W. Hair's Asthma Cure.[1])

Von J. Kochs.

Die zur Untersuchung übersandte Asthma-Medizin von Dr. B. W. Hair befand sich in einer braunen, flachen, sechseckigen Flasche von 175 ccm Inhalt. Der Verschluß war unverletzt. Das Mittel wird laut Etikett und Prospekt von Dr. B. W. Hair & Sohn, Leipzig, Markt 12, präpariert. Das Hauptgeschäft befindet sich 249$^1/_2$, High Holborn, London. Preis per Flasche: Mark 5. Außer einer Gebrauchsanweisung befindet sich noch folgender Vermerk auf dem Flaschenetikett: „Der überaus große Erfolg, von welchem der Gebrauch dieser Arznei begleitet worden ist, hat mich veranlaßt, der Welt zu verkündigen, daß ich eine sichere Heilung für diejenigen, welche an obigen Gebrechen leiden, entdeckt habe."

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 70.

Über die Zusammensetzung dieses Mittels war in der einschlägigen Fachliteratur folgendes vermerkt:

„Realenzyklopädie d. ges. Pharm.", II. Aufl., II. Bd., 350: Asthmamixtur von Hair ist eine Lösung von 2 T. Kalium jodatum in 100 T. Vinum Picis. „Pharm. Centralhalle", 1900, 63: Dr. Hairs Asthma Cure stellt eine gelbbraune Flüssigkeit vor und soll Kaliumjodid, Lobelia und andere Asthmamittel enthalten. „Apotheker-Zeitung", 1905, 1004 und „Pharm. Post", 1905, 54: Hairs Cure ist ein Natriumjodid enthaltendes Teerwasser.

Untersuchung.

Hairs Asthmamittel stellt eine gelbbraune, etwas trübe Flüssigkeit dar von scharf salzigem und bitterem Geschmack und einem Geruch, der an Alkohol, Wein und schwach an Holzteer erinnerte.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab folgende Resultate:

Spezifisches Gewicht	1.0428	
Alkohol	13.23	Gew.-Prozent
Extrakt	10.29	"
Asche	5.95	"
Gesamtsäure, berechnet als Weinsäure	0.39	"
Flüchtige Säure, berechnet als Essigsäure	0.23	"
Zucker, berechnet als Invertzucker	3.00	"

In der Asche waren neben geringen Mengen Phosphorsäure Jod und Kalium nachweisbar.

Ammonsalze waren in der Medizin nicht vorhanden.

Der Gehalt an Jodkalium wurde gewichtsanalytisch zu 5.63% ermittelt.

Von narkotischen Stoffen kommen als Antiasthmatika besonders in Betracht: Digitalis, Strophanthus, Lobelia, die Mydriatika und event. Opium.

Zur Auffindung dieser Stoffe wurde das Dragendorffsche Ausschüttelungsverfahren eingeschlagen, nachdem die Flüssigkeit vorher durch Eindampfen, Aufnehmen mit Alkohol und später mit Wasser genügend vorbereitet war.

Sowohl die Benzol- wie die Chloroformausschüttelungen der sauren Flüssigkeit hinterließen geringe krystallinische Rückstände. Die übrigen Auschüttelungen ergaben nichts Bemerkenswertes mehr. Die krystallinischen Rückstände wurden durch mehrmaliges Auflösen und Ausschütteln gereinigt; es hinterblieben schließlich sehr kleine, nadelförmige Krystalle von bitterem Geschmack. Sie gaben nicht die Reaktionen der Glykoside von Digitalis oder Strophanthus, welche in erster Linie hier in Betracht kommen konnten.

Es wurde sodann versucht, sie als Anemonin, den Kampfer von Anemone Pulsatilla, welcher bisweilen ebenfalls als Antiasthmatikum Verwendung findet, zu identifizieren, da Anemonin zu den Körpern gehört, welche durch Benzol ausgeschüttelt werden.

Der gefundene Körper löste sich in Kalilauge mit gelber Farbe auf, die beim Erwärmen in Orange überging. Wurde die Lösung in alkoholischer Kalilauge vorsichtig erwärmt und dann bei Zimmertemperatur langsam verdunstet, so hinterblieb ein gelbroter Rückstand, der am Rande etwas ins Violette spielte (Dragendorff, Ermittelung von Giften, 325).

Während diese Reaktionen eventuell auf Anemonin deuten ließen, besaß der Körper sonst jedoch nicht die für Anemonin durch H. Beckurts („Arch. d. Pharm.“, 1892, 190) festgelegten Eigenschaften. Platinchlorid, Silbernitrat- sowie Fehlingsche Lösung wurden nicht reduziert. Mit Alkaloidreagentien wie Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Jodjodkalium entstanden keine Fällungen.

Da Alkaloide irgend welcher Art nicht auffindbar waren und die erhaltenen Krystalle sich in ihren Eigenschaften nicht den für Anemonin festgelegten völlig gleich verhielten, wurde auf die Anwesenheit eines indifferenten Bitterstoffes geschlossen.

Für Holzteer, welcher, wie schon erörtert, sich durch den Geruch bemerkbar machte, ist bekanntlich eine grünliche Färbung der wässerigen Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid charakteristisch. Das durch Eindampfen der Medizin erhaltene Extrakt wurde einige Zeit mit Benzol ausgezogen und der sehr geringe Benzolrückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Eisenchlorid entstand eine graugrüne Färbung.

Hairs Asthma Cure erwies sich nach diesen Befunden als eine Flüssigkeit, welche etwa 5.6% Jodkalium in einer Mischung von Wein, Wasser und Alkohol enthielt; außerdem waren in Spuren dem Holzteer entstammende Stoffe nachweisbar. Welcher Pflanze ein ebenfalls aufgefundener anscheinend indifferenter Bitterstoff entstammte, konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Lobelia, Digitalis, Strophanthus u. a. gegen Asthma Verwendung findende Pflanzenstoffe waren nicht zugegen.

---

39. Hair-Grower.[1])

Von J. Kochs.

Seitens der Firma John Craven-Burleigh, Berlin W., Friedrichstraße 190, wird seit einer Reihe von Jahren ein Haarwuchsmittel, der „Hair-Grower“, unter enormer Reklame vertrieben. Der Preis einer Büchse dieses Mittels beträgt 5 M.

Dem Pharmazeutischen Institut wurden zwei große Versuchsdosen à 50 Pfg. nebst Gebrauchsanweisung und verschiedenen Prospekten übersandt mit dem Auftrage, festzustellen, ob die Pomade starkwirkende Stoffe enthält, die als Haarerzeugungsmittel gebraucht werden, wie Pilokarpin oder Kantharidin.

Unter den verschiedenen Eigenschaften, die dem Hair-Grower im Prospekt nachgerühmt werden, ist auch eine vollständige Unschädlichkeit garantiert.

Der Inhalt beider Versuchsdosen im Gesamtgewicht von etwa 18 g bestand aus einer gelblichen, homogenen, mittelweichen Pomade. Sie kommt sowohl parfümiert wie unparfümiert in den Handel.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung. 1906, Nr. 54.

Das Präparat unterscheidet sich äußerlich in nichts von den gebräuchlichen Haarpomaden und dürfte daher wohl aus einem Gemisch von gelber Vaseline, Fetten und etwas Wachs bestehen.

Die Untersuchung zunächst auf Kantharidin wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Pomade wurde mit 100 ccm Alkohol und etwas verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und der Alkohol nach dem Erkalten und nach Abscheidung der Fettbestandteile durch ein Asbestfilter filtriert. Das Auskochen wurde noch zweimal wiederholt. Nach längerem Stehen hatten sich aus den vereinigten Alkoholauszügen nochmals Fettsäuren abgeschieden, sie wurden abfiltriert und der Alkohol sodann nach Hinzufügung von 60 ccm Wasser durch Destillation entfernt. Die wässerige Flüssigkeit wurde filtriert und mit Chloroform ausgeschüttelt; letzteres wiederholt mit Wasser gewaschen zwecks Entfernung der freien Schwefelsäure und allmählich verdunstet. Es hinterblieben einige Tropfen eines gelben fetten Öles, in denen sich Kantharidin ev. angereichert befinden mußte.

Da bei der geringen Menge der Pomade eine Ausscheidung des Kantharidins als solches wohl von vornherein ziemlich aussichtslos war, wurde die blasenziehende Eigenschaft dieses Körpers als Reaktion herangezogen. Zu dem Zwecke wurde der geringe ölige Rückstand mittels Verband auf die Beugeseite des Unterarmes aufgetragen. Nach Verlauf einiger Stunden trat gelindes Brennen ein, auch hatte sich einige Zeit später eine Blase gebildet.

Die Gegenwart eines Vesicans (vermutlich Kantharidin) in John Craven-Burleighs Hair-Grower war somit zweifellos erbracht.

---

40. Dr. P. Harold Hayes' Asthma-Medizinen.[1])

Von J. Kochs.

Das Institut für Asthmatiker von Dr. P. Harold Hayes, Buffalo, N. Y., U. S. A. versendet auf Wunsch und gegen Bezahlung mehrere umfangreiche Broschüren, wie z. B. „Asthma und Heufieber dauernd geheilt", ferner „Bruchstücke aus Vorlesungen und Aufsätzen". In diesen wird den an Asthma Leidenden neben bestimmten Verhaltungsmaßregeln und Diätvorschriften empfohlen, sich der Harold Hayes' Asthma-Medizinen zu bedienen.

Letzthin wurden dem Pharmazeutischen Institut kleinere Proben dieser Arzneien zur Untersuchung eingeliefert. In der diesen Proben beigefügten Anweisung in roter Schrift hieß es u. a.: „Wir verkaufen unsere Medizinen nicht. Unser Honorar ist zehn Dollars in amerikanischem Gelde (42 M. 10 Pf.) für jede sechswöchentliche Behandlung, immer im voraus zu bezahlen. Diese Spesen sind für den ärztlichen Rat, alle nötigen Medizinen mit eingeschlossen."

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 37.

Von den sieben in dieser Anweisung angeführten Arzneien gelangten hier folgende zur Untersuchung:

1. Bezeichnung: Nr. 781. Ein Hustengetränk bei Erkältungen, Katarrhen, Bronchitis, zur Linderung des Asthmas. Dosis 20—30 Tropfen. Eine grauweiße, dickliche Emulsion, welche nach Terpentinöl und Pfefferminzöl roch und schmeckte. Durch Extraktion mittels Äther wurden etwa 6.5% dieser Öle ermittelt. Die Emulsion war mit Zuckersaft versüßt.

2. Bezeichnung: T. I Q. Dosis: 15 Minims (kleine Meßgläser werden der Sendung beigegeben), dreimal täglich vor den Mahlzeiten zu nehmen. Klare, gelbe Flüssigkeit von saurer Reaktion, Geruch schwach weinig. Neben einer geringen Menge freier Salzsäure (0.1%) wurde Jodkalium nachgewiesen. Die Jodbestimmung erfolgte durch Destillation mittels Eisenchloridlösung, Auffangen des Jods in vorgelegter Jodkaliumlösung und Titration. Gehalt 13.7% Jod. T. I Q. ist demnach eine mit etwas Wein und Salzsäure versetzte und mit Zuckersaft versüßte Jodkaliummixtur.

3. Bezeichnung: 769 A—C. Dosis: 30 Minims vor dem Schlafengehen, kann jedoch zwei- bis dreimal in mehreren Stunden wiederholt werden. T. I Q. und 769 A—C müssen genommen werden, ob Asthma vorhanden ist oder nicht. Es war ein Sirup von schwach rötlicher Farbe, in dem 6.7% Jod als Kalium-, Natrium- und Ammoniumjodid nachgewiesen wurde.

4. Bezeichnung: T. II Q. Dosis: 15 Minims, dreimal täglich gleich nach den Mahlzeiten zu nehmen. Klare, braune Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaktion und dem Geschmack einer Eisenpeptonatlösung. Der Eisengehalt wurde nach dem Eindampfen, Veraschen und Fällen aus der salzsauren Lösung zu 1.08% bestimmt. Gehalt an Eiweißstoffen (nach Kjeldahl ermittelt) = 2.95%.

5. Bezeichnung: Nr. 808. Kleine Capsulae operculatae mit 0.1 g eines lockeren, weißen Pulvers gefüllt. „Sie sollen die Lunge kräftigen und die Neigung zu Erkältungen vermindern.“ Das Pulver war von intensiv bitterem Geschmack, löste sich nur wenig in kaltem Wasser, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstand eine blaue Fluoreszenz, die Lösung drehte polarisiertes Licht nach links. Das Pulver gab ferner die Thalleiochinreaktion und erwies sich als Chininsulfat, nicht aber, wie in der Broschüre angegeben war, als Cinchonidin.

6. Bezeichnung: Nr. 763. Kleine, mit Zucker überzogene, weiße Pillen. „Sie sollen leicht auf die Leber wirken und die Verdauung regulieren.“ Zerrieben und mit Alkohol extrahiert, hinterließen sie einen bräunlichen, harzartigen Rückstand (pro Pille 0.013 g). Dieses Harz hatte den Geschmack und erwärmt den Geruch nach Resina Jalapae. Es gab nicht die Bornträgersche Reaktion auf Aloë, Rheum, Frangula und löste sich nur etwas in Äther. Der Rückstand dieses ätherischen Auszuges wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, nach einiger Zeit trat eine deutliche Rotfärbung ein, wie sie für Jalapin charakteristisch ist. Calomel wurde nicht ermittelt. Die Pillen dürften als wirksame Substanz demnach Jalapenharz enthalten.

Hayes' Asthmakur beruht also betreffs medikamentöser Behandlung hauptsächlich auf einer Jodtherapie.

41. Henkels schmerzlose Pulpa-Entfernungstinktur.[1])

Von J. Kochs.

Wie schon der Name andeutet, soll dieses Mittel zum schmerzlosen Entfernen von Zahnnerven (Pulpen) dienen. Es ist also für den Gebrauch im zahnärztlichen Laboratorium bestimmt.

Seitens des Darstellers werden dieser Tinktur folgende Vorzüge zugeschrieben: Schmerzlose Entfernung des Zahnnerven in einer Sitzung, die Zähne auswärtiger Patienten können daher in einer Sitzung gefüllt werden, es findet kein Verfärben des Zahnes statt, die Tinktur ist unschädlich, da sie kein Arsen enthält. Der Gebrauchsanweisung entsprechend, wird das Mittel folgendermaßen angewendet: Man belegt den frei liegenden Nerv mit einem in die Flüssigkeit getauchten Wattebäuschchen und verschließt die Kavität mit Guttapercha. Nach 5—10 Minuten entfernt man die Einlage, nimmt eine Nervnadel, umwickelt diese mit einer Wattefaser, taucht diese in die Flüssigkeit und bringt sie in den Kanal hinein, worauf man den Nerv vollkommen schmerzlos entfernen kann. Bei empfindlichem Dentin taucht man den Bohrer wiederholt in die Flüssigkeit und bohrt ohne Druck auszuüben, der Schmerz wird vollkommen verschwinden.

Der Inhalt betrug ungefähr 2 g, Preis 5 M. (!)

Das die Tinktur enthaltende Fläschchen war am Glasstöpsel mit Paraffin überzogen. Beim Öffnen machte sich zunächst ein Geruch nach Phenol, sodann auch nach Menthol bemerkbar.

Der Inhalt bestand aus einer wasserhellen Flüssigkeit von dicker Konsistenz, die auf Lackmus sauer reagierte, in Alkohol löslich war, sich auf Zusatz von Wasser trübte und auf dem Platinblech ohne Rückstand mit heller Flamme verbrannte.

Bei der qualitativen Prüfung wurde außer Phenol und Menthol noch ein krystallisierter Körper erhalten, der durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser und durch Sublimation gereinigt wurde. Er krystallisierte in feinen Nadeln, war in Alkohol und Äther leicht löslich, reagierte sauer und besaß einen etwas kratzenden Geschmack. Durch den Schmelzpunkt (122° C) sowie durch die Reaktion mit Eisenchlorid wurde er als Benzoësäure charakterisiert.

Zur quantitativen Analyse wurden 0.6628 g mit wässeriger Natronlauge am Rückflußkühler einige Zeit gekocht und sodann die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Nach vorsichtigem Verdunsten des Äthers hinterblieb Menthol als ein weißer, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 42° C. Gefunden 0.1702 g, entsprechend 25.68%.

Die Trennung der Benzoësäure vom Phenol erfolgte durch Behandlung mit Alkalikarbonat, durch welches Phenole zum Unterschied von Säuren nicht gebunden werden. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Natriumkarbonatlösung im Überschuß versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten Ausschütteln mit Äther, in den das freie Phenol vollständig überging. Der Verdunstungs-

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 89.

rückstand roch kräftig nach Karbolsäure und löste sich in Wasser, die wässerige Lösung wurde mit Eisenchlorid violett gefärbt und gab mit Bromwasser eine weiße Fällung. Gefunden 0.1500 g, entsprechend 22.63%.

Die Benzoësäure wurde sodann nach Übersättigung mit Salzsäure ebenfalls durch Äther ausgeschüttelt. Der krystallisierte Verdunstungsrückstand bestand ausschließlich aus Benzoësäure. Schmelzpunkt 122°. Gefunden 0.0688 g, entsprechend 10.38%.

Weiterhin wurde noch Glyzerin festgestellt. Bei der geringen Menge an Untersuchungsmaterial wurden die aus den quantitativen Bestimmungen verbliebenen wässerigen Flüssigkeiten hierzu verwendet. Es wurde in ähnlicher Weise wie bei der „Ermittelung des Glyzerins im Wein" verfahren. Die Flüssigkeit wurde neutralisiert und eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, sodann der Alkohol nach dem Filtrieren verjagt und der geringe Rückstand mit Alkoholäther (1 + 2) behandelt. Es verblieb nach dem vorsichtigen Verdunsten des Alkoholäthers ein geringer Rückstand von süßem Geschmack, der auf Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure und Phenol sich beim vorsichtigen Erwärmen und Verdünnen mit Wasser intensiv rot färbte. (Reichlsche Reaktion auf Glyzerin.)

Arsenik, Morphium oder Kreosot, Stoffe, welche häufig zur Abtötung von Zahnnerven Verwendung finden, wurden nicht aufgefunden, ebensowenig die Anästhetika Stovaïn oder Alypin.

Henkels schmerzlose Pulpa-Entfernungstinktur enthält somit Menthol, Benzoësäure, Phenol und Glyzerin; ob die Benzoësäure in Form eines Esters (Benzoylverbindung) als Anästhetikum vorhanden war, und ob eventuell auch Adrenalin zugesetzt worden ist, welches ja in sehr geringen Dosen in Verbindung mit Betäubungsmitteln in der zahnärztlichen Praxis Verwendung findet, konnte bei dem geringen Untersuchungsmaterial mit Sicherheit nicht mehr festgestellt werden.

---

42. Isn.[1])

Von J. Kochs.

Seit einiger Zeit wird von der Firma Johann G. W. Opfermann in Aachen ein neues Eisenpräparat unter dem Namen „Isn" angepriesen, welches haltbares Eisenoxydulsaccharat in 0.2%iger Lösung enthalten soll.

Es scheint sich hier um dasselbe Präparat zu handeln, welches im Jahre 1904 von Alfred Riley-Aachen unter der Bezeichnung „Isson" vertrieben wurde und welches ebenfalls Eisenoxydulsaccharat in 0.2%iger Lösung sein sollte.

Die Flaschen waren uneröffnet und am Stopfen mit Paraffin überzogen, ihr Inhalt betrug je 175 ccm.

Isn war eine klare, wässerige Flüssigkeit von gelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche und roch nach Rosenöl. Der Eisengeschmack

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 102/3.

wurde durch Zucker und Rosenöl etwas verdeckt. Die Reaktion war sehr schwach sauer und konnte fast als neutral bezeichnet werden.

Die chemische Untersuchung ergab:

Spez. Gew. bei 15° C	1.0563
In 100 ccm Flüssigkeit	Gramm
Alkohol	4.29
Extrakt	16.60
darin Zucker	15.46
Asche	0.167
Eisen, berechnet als Eisenoxydul	0.066

Ammoniak, Chloride, Sulfate, Phosphate oder Hypophosphite waren nicht zugegen. Die Asche enthielt neben Eisen geringe Mengen Kalk und Magnesia.

Das Präparat verhielt sich gegen die üblichen Reagentien auf Eisenverbindungen folgendermaßen: Mit Tanninlösung entstand eine Dunkelfärbung, die nach kurzer Zeit in Blauviolett überging. Mit Rhodankalium trat erst auf Zusatz von Salzsäure Rotfärbung ein. Isn gab weder mit Ferro- noch mit Ferricyankalium eine Blaufärbung, erst der Zusatz von Salzsäure ließ die Reaktionen eintreten, und zwar mit Ferricyankalium bedeutend kräftiger als mit Ferrocyankalium. Außerdem gab das Präparat mit Schwefelammon einen Niederschlag von Schwefeleisen, mit Ammoniak oder Natronlauge entstand keine Veränderung, mit Alkalikarbonaten erst beim Erhitzen.

Es lag somit in der Tat ein gelöstes oxydhaltiges Eisenoxydul in organischer Bindung vor.

Die Behauptung des Fabrikanten, sein Präparat sei ein Eisenoxydulsaccharat, dem die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$ zukomme, schien jedoch, in Anbetracht, daß es bisher nicht gelungen war, in analoger Weise wie Ferrum oxydatum saccharatum ein Ferrum oxydulatum saccharatum solubile herzustellen, von vornherein zweifelhaft.

Wurde 1 Teil Isn mit 4 Teilen Weingeist versetzt, so schied sich nach dem Umschütteln ein Niederschlag in graugrünen Flocken ab, der durch Auswaschen mit 80%igem Alkohol vom Zucker befreit wurde. Dieser Niederschlag löste sich leicht in Wasser, die Lösung reagierte sowohl mit Ferri- wie mit Ferrocyankalium. Wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so spalteten sich geringe Mengen einer organischen Säure ab, die sich mit Alkohol aufnehmen ließen.

Da die Farbe des abgeschiedenen Eisenniederschlages Ähnlickeit mit Ferrum lacticum hatte, wurde versucht, Milchsäure zu identifizieren. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst, mit Phosphorsäure angesäuert und der Destillation mit gespanntem Dampf unterzogen, wie sie Partheil für den Nachweis von Milchsäure im Wein empfiehlt (Ztschr. z. Unters. v. Nahr.- u. Genußm., 1902). In dem eingeengten Destillate konnte Milchsäure auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Wurden 5 ccm Isn mit 1 ccm einer Lösung vermischt, die aus 5 g Quecksilberoxyd, 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser besteht, und diese Mischung zum Sieden erhitzt, so bildete sich auf tropfenweisen Zusatz einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung ein

dichter, weißer Niederschlag (Reaktion nach Denigès auf Zitronensäure, vgl. Realenzyklopädie des ges. Pharmazie, II. Aufl., Bd. IV, 299). Der chemische Vorgang ist hierbei der, daß Zitronensäure durch Kaliumpermanganat zu Acetondikarbonsäure bzw. Aceton oxydiert wird und dieses letztere dann mit Quecksilbersulfatlösung reagiert. In gleicher Weise trat die Reaktion auch mit der wässerigen Lösung des mit Alkohol ausgefällten Niederschlages auf. Die Zitronensäure war also in dem Präparat an Eisen gebunden.

Ebenso wie mit dem Reagenz nach Denigès wurde die Zitronensäure auch mittelst Kalkwasser nachgewiesen.

Während eine sauer reagierende Lösung von Ferrum citricum mit Ferro- und auch mit Ferricyankalium (Ferrum citricum oxydatum des Handels enthält meist auch etwas Eisenoxydul) sofort reagierte, veränderte sich das fast neutrale Isn, wie schon erwähnt, nicht. Wurde hingegen eine Lösung von Ferrum citricum genau neutralisiert, so trat nunmehr nur noch eine geringe grünliche Färbung auf. Auch diese geringe Reaktion unterblieb gänzlich, wenn man die neutralisierte Lösung von Ferrum citricum auf dem Wasserbade mit Zucker eindampfte, den sirupösen Rückstand auf Glasplatten eintrocknete und einer wässerigen Lösung dieses Produktes Ferro- oder Ferricyankalium zufügte.

Mit Berücksichtigung vorstehender Ergebnisse mußte es also möglich sein, eine dem Isn ähnliche Eisenoxydulverbindung in gelöster Form, welche gegen Ferro- und Ferricyankalium ohne Zusatz von Salzsäure nicht mehr reagierte, in folgender Weise herzustellen: Schwefelsaures Eisenoxydul wurde in Wasser gelöst und heiß mit Ammoniak ausgefällt. Der voluminöse graugrüne Niederschlag wurde unter möglichster Vermeidung der Oxydation durch Auswaschen mit ausgekochtem destillierten Wasser, wobei nach jedesmaligem Absetzen die Flüssigkeit mittels Hebers abgezogen wurde (in ähnlicher Weise wie bei der Bereitung des Ferrum carbonicum saccharatum), von den Sulfaten befreit und dann mit Zitronensäure in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde sodann mit Zucker versetzt, mit Kalkwasser neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Eine wässerige Lösung dieses Präparates reagierte erst auf Zusatz von Salzsäure mit Ferricyankalium, mit Ferrocyankalium trat hingegen nur eine geringe Reaktion ein. Der Zucker schien also beim Eindampfen oxydationshindernd zu wirken.

Das Präparat Isn enthält somit zwar gelöstes Eisenoxydul in organischer Bindung, jedoch nicht, wie behauptet wird, als Eisenoxydulsaccharat von der Formel $C_{12}H_{22}C_{11}.FeO$, sondern als neutrales oxydhaltiges Ferrum citricum oxydulatum cum Saccharo.

---

43. Kapitol.[1]

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Kapitol" wird von der Firma Schurz & Co.-Oberlößnitz-Dresden ein von Dr. B. Vogt empfohlenes Mittel gegen

[1] Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 41.

Kopfschmerzen vertrieben. Kapitol ist eine kräftig nach Menthol riechende, weiche Salbe, von der bei Kopfschmerz eine Kleinigkeit auf Stirn und Schläfen zu verteilen ist. Sie kommt in gelblackierten Blechtuben in den Handel, Inhalt etwa 12 g, Preis 1 M.

Zwecks Feststellung der Bestandteile wurde zunächst ein Teil der Salbe bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknet, Gewichtsverlust = 37.07%. Der gelbgefärbte dünnsalbige Rückstand (62.93%) hatte die Verseifungszahl = 93.9 und besaß im übrigen die Eigenschaften von Wollfett (Cholesterin-Reaktionen). Die verseifte und mit Alkohol verdünnte Flüssigkeit wurde beim Erwärmen klar, ohne unlösliche Kohlenwasserstoffe wie Vaseline oder Paraffin abgeschieden zu haben.

Es wurden hierauf 6.55 g Kapitol in 100 ccm Xylol gelöst und aus dem Ölbade destilliert. Am Grunde des Destillates schieden sich 9.5 ccm Wasser ab, entsprechend 14.50%.

Ferner wurden 3 g Kapitol im Scheidetrichter mit warmem Wasser verflüssigt und mit Äther ausgeschüttelt. Da Glyzerin in Äther unlöslich ist, mußte es, wenn vorhanden, sich in der wässerigen Schicht befinden. Diese wurde abgelassen, nochmals mit Äther ausgeschüttelt, filtriert und auf Glyzerin nach Benedikt und Szigmondy (s. Benedikt-Ulzer, Fette und Öle) geprüft (Oxydation mittels Kaliumpermanganat zu Oxalsäure und Titration dieser). Die quantitative Bestimmung ergab nur 0·27%. Kapitol dürfte demnach bestehen aus: 63% Wollfett, wasserfrei, 14.5% Wasser und 22.5% Menthol (berechnet aus der Differenz).

---

44. Ketels Antiscabin.[1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Antiscabin“ bringt die Firma Stephan Ketels-Bremen ein Seifenpräparat zur radikalen Behandlung der Krätze in den Handel; eine Original-Blechflasche dieses Präparates — Inhalt zirka 1 Liter — wurde dem Pharmazeutischen Institut zur Untersuchung übermittelt. Laut Gebrauchsanweisung sind die betreffenden Körperteile 3- bis 4mal innerhalb 24 Stunden mittels Antiscabin einzureiben. Die eingetrocknete Seife ist vor jedesmaliger Neueinreibung durch Abwaschen mit warmem Wasser zu entfernen, auch kann bei sehr empfindlicher Haut dem Präparat bis zu 10% Olivenöl zugesetzt werden. Die angebrochenen Flaschen sind sehr sorgfältig verkorkt zu halten.

Ketels Antiscabin war bei Zimmertemperatur dickflüssig, von der Farbe des Sapo kalinus und von angenehmem, an Storax erinnerndem Geruche. Das Präparat wurde in der Kälte dicker und klumpig, erwärmt löste es sich zu einer gleichmäßigen, öligen, braunen Flüssigkeit, die sich mit Wasser bis auf einen geringen Rückstand klar verdünnen ließ. Das Präparat reagierte stark alkalisch. Durch Übersättigen mit Mineralsäuren wurden größere Mengen Säuren vom Charakter der Fett- und Harzsäuren abgeschieden.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 38.

Es wurden ermittelt:

Wasser		30.0%
Alkohol		12.1 „
Asche		10.3 „
Fettsäuren	etwa	17.1 „
Säuren von harzigem Charakter	„	17.9 „
Glyzerin		vorhanden

Die Asche bestand hauptsächlich aus Karbonaten und Sulfaten von Kalium und Magnesium, ferner waren Eisen, Tonerde, Spuren Calcium und Natrium vorhanden. Die gelbbraunen Fettsäuren rochen ähnlich wie Leinölsäuren und Transäuren, sie waren nach 5 Tagen zwar eingedickt, jedoch noch nicht eingetrocknet. Ihre Jodzahl betrug 128.5. Die Harzsubstanz war dunkelbraunrot, fest, roch angenehm storax- und benzoëartig.

Die beim Zersetzen der Seife abgeschiedene, wässerige Flüssigkeit wurde eingedampft, neutralisiert und mit Eisenchloridlösung versetzt; der reichliche gelbbraune Niederschlag wurde gesammelt, mit Salzsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Rückstand wurde vorsichtig sublimiert. Das Sublimat zeigte hinsichtlich Aussehen, Geruch und Reaktion die Eigenschaften der Harzbenzoësäure. Der Schmelzpunkt lag etwas tiefer. Wurde die wässerige Lösung mit Kaliumpermanganat erhitzt, so machte sich nach dem Erkalten ein schwacher Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar (Zimtsäure).

Eine größere Menge Antiscabin wurde mit Salzsäure zersetzt und am Rückflußkühler einige Zeit gekocht, die abgeschiedene wässerige Flüssigkeit wurde abgehebert. Mit den zurückgebliebenen Harz- bzw. Fettsäuren wurde nochmals in derselben Weise verfahren und sodann die saure wässerige Flüssigkeit mit Natriumkarbonat reichlich übersättigt, einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde nochmals mit Natriumkarbonat gekocht und ausgeschüttelt. Es resultierte ein geringer krystallinischer, bräunlichweißer Rückstand. Wurde dieser mit starker Kalilauge und etwas Chloroform vorsichtig auf etwa 50° erwärmt, so färbte sich das Chloroform schön blaugrün — Lustgartens Probe auf β-Naphthol.

Ketels Antiscabin dürfte demnach in der Hauptsache eine halbflüssige, alkoholische Glyzerin-Kaliseife mit Storax, Benzoëharz und β-Naphthol sein.

---

45. Kopfschmerzpulver und Bandwurmmittel.[1])

Von J. Kochs.

a) Kopfschmerzpulver.

Ein Papierbeutelchen, enthaltend zwei „Kopfschmerzpulver“, wurde zur Untersuchung übersandt.

Die Aufschrift lautete: Germania-Drogerie Max Biehl, Stellingen-Langenfelde, Kielerstraße 114.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 84.

Die Pulver wogen 1·4 g und 1·25 g, sie bestanden aus weißen Kristallnädelchen vom Schmp. 126°, waren geruchlos und schmeckten säuerlich.

In kaltem Wasser waren sie nur wenig löslich, reichlicher in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung reagierte sauer. Sie verbrannten ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Beim Erhitzen im Röhrchen wurde unter Bildung eines Sublimates Essigsäure abgespalten.

Auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung zur alkoholischen Lösung entstand intensive Violettfärbung. (Beweis für das Vorhandensein freier Salizylsäure.)

Es wurden 0·5 g des Pulvers mit 10 ccm 10%iger Natronlauge 2—3 Minuten lang gekocht, wobei eine völlige Lösung eintrat. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur erkalteten Lösung entstand eine reichliche Ausscheidung von Krystallnädelchen. Diese wurden mit Äther aufgenommen, getrocknet und gewogen, Gehalt = 76·45%. Sie zeigten die Eigenschaften der Salizylsäure, Schmp. = 157°.

Die schwefelsaure, wässerige Flüssigkeit entwickelte beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure reichliche Mengen Essigester. Eine Probe des Pulvers wurde in wässeriger Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb kein Rückstand. Andere Körper, wie Salizylsäure und Essigsäure, waren nicht nachzuweisen.

Nach diesen Feststellungen bestehen die beiden Kopfschmerzpulver aus Acetyl-Salizylsäure, welche mit freier Salizylsäure verunreinigt ist.

b) Bandwurmmittel.

Der gleichen, oben erwähnten Drogerie entstammte ein Bandwurmmittel in der Art, wie sie jetzt vielfach in den Handel kommen. In einer flachen rhombischen Schachtel waren sechs Gelatinekapseln mit je 1·5 g Rizinusöl und ein Glasröhrchen mit 7·35 g eines rötlichbraunen feinen Pulvers nebst Gebrauchsanweisung enthalten.

Es sollte eine Untersuchung dieses Pulvers erfolgen.

Das Pulver schmeckte adstringierend und bestand, wie eine mikroskopische Prüfung ergab, vorwiegend aus Endosperm- und Embryonalgewebe, untermischt mit Teilen des Ruminationsgewebes und der Samenschale, wie sie in ihrer Art für Arekanußpulver eigentümlich sind (vgl. L. Koch, Mikroskopische Analyse der Drogenpulver, Bd. IV). Stärke oder Haare irgendwelcher Art waren nicht vorhanden.

Das Pulver bestand somit ausschließlich aus Sem. Arecae pulv.

---

46. Kruppmittel.[1])

Von J. Kochs.

Das Mittel bestand aus weißen Zuckerkügelchen, in der Art der homöopathischen Streukügelchen. Diesen entsprechend waren sie in

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 53.

kleinen Glasröhrchen enthalten, deren Korken die Bezeichnung 1 und 5 trugen. Der Sendung war noch ein Inserat, anscheinend aus einem landwirtschaftlichen Kalender herrührend, beigefügt, welches außer einigen Zeugnisabschriften nachfolgenden Text aufwies: „Kolik und Druse (Krupp) haben ihren Schrecken verloren, wo meine hom. Mittel bekannt geworden sind. Die schnelle und unfehlbare Heilung durch dieselben ist selbst in den schwersten Fällen so sicher, daß ich jede Garantie übernehme. Das Eingeben ist nach meiner Anweisung so leicht, daß es von Knaben ausgeführt werden kann. Die stets eingehenden Dankschreiben und Wiederbestellungen bestätigen die vorzügliche Wirksamkeit. Durchschnittlich genügt pro Pferd für 1—2 Mark. Ad. Glaß, Carlshof bei Wormditt, Ostpr. Wegen dieses Inserats wurde ich von den Tierärzten Westpreußens wegen „unlauteren Wettbewerbes" angeklagt, aber in allen Instanzen in Danzig und Marienwerder freigesprochen."

Der Inhalt beider Röhrchen im Gesamtgewicht von 5.1 g wurde zu einer Durchschnittsprobe vereinigt und einer eingehenden chemischen Untersuchung unterzogen. Es wurde dabei festgestellt, daß das Mittel ausschließlich aus Rohrzucker neben geringen Mengen Invertzucker und Spuren Feuchtigkeit und Asche bestand. Metallverbindungen waren nicht vorhanden. Eine Prüfung auf Alkaloide verlief ebenfalls resultatlos. Der nach dem Verdunsten der Ätherausschüttelung hinterbliebene, kaum wahrnehmbare Beschlag gab mit keinem der verschiedenen Gruppenreagentien eine Reaktion.

Glaß' Kruppmittel besteht lediglich aus Zuckerkügelchen. Ob diese die Behandlung mit einem Medikament in homöopathischer Verdünnung erfahren haben, ließ sich auf chemischem Wege an der übersandten Probe nicht nachweisen.

---

47. Lithosan.[1])

Von J. Kochs.

Dem Pharmazeutischen Institut wurde eine Originalflasche „Lithosan gegen Gallensteine" zur Untersuchung übersandt. Fabrikant dieses Mittels ist Bönigks chem. Fabrik, Ernst Wulkow-Berlin SO., Skalitzerstraße 125. Laut Stempelaufdruck hieß Lithosan früher Cholosan.

In einer braunen, etwa 400 ccm fassenden Flasche befand sich eine klare dunkelbraune Flüssigkeit von alkalischer Reaktion, welche besonders nach Pfefferminzöl, Baldrian und Rhabarber roch. Der Geschmack war süß, sonst dem Geruche entsprechend. Als Dosis war 3—4mal täglich ein Eßlöffel voll eine Stunde nach der Mahlzeit angegeben.

Die Untersuchung des Präparates ergab:

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 38.

In 100 ccm Flüssigkeit waren enthalten:	
Alkohol	14.55 g
Extrakt	27.99 „
Glyzerin	22.45 „
Zucker (ber. als Invertzucker)	0.60 „
Asche	1.48 „

Ein Teil des Präparates wurde zur Extraktdicke eingedampft und mit Alkohol gefällt, der erhaltene Niederschlag mit Wasser aufgenommen, nochmals mit Alkohol gefällt, dann in Wasser gelöst und mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure titriert. Die gefundene Alkalität wurde als Natriumbikarbonat zu 0.61$^0/_0$ in Rechnung gezogen.

Eine Prüfung der Asche auf Lithium — es war unter den Bestandteilen auch lithiumhaltiges Pfefferminzwasser angegeben — verlief negativ. Lithium konnte nicht einmal mittels Spektroskop nachgewiesen werden.

Da sich im Lithosan Schöllkrautextrakt und Muiraextrakt befinden sollten, wurde das Präparat eingehend dem Untersuchungsgang auf Alkaloide nach Dragendorff unterworfen. Aus saurer Flüssigkeit wurden durch Ausschütteln mit Petroläther und mit Benzol reichliche gelbe Rückstände erhalten. Sie gaben mit konzentrierter Schwefelsäure sowohl wie mit Ätzalkalien intensiv rote Färbungen, bestanden also aus Chrysophansäure. Der gelbliche Rückstand der Chloroformausschüttelungen ließ unter dem Mikroskop farblose nadelförmige Krystalle erkennen, er wurde nochmals gereinigt und war dann völlig krystallinisch. Mit konzentrierter Schwefelsäure trat die für Chelidonin charakteristische Farbreaktion ein: anfangs sehr schwach gelbgrün, dann braun, braunrot, rot und endlich violett werdend. Auf Zusatz von Kalisalpeter ging die violette Färbung in Gelbgrün über. Schwefelsäure und Dichromat färbten anfangs gelb, dann grün, endlich grünblau.

Nach Peckolt (s. Berichte der D. Pharm. Ges. 1901, 43) soll sich in der Muirapuama-Wurzel 0.055$^0/_0$ Muirapuamin befinden. Dieses läßt sich aus alkalischer Lösung mit Petroläther ausschütteln und soll folgende Farbreaktionen geben: Mit Platinchlorid gelbes, mit Goldchlorid gelbbräunliches, mit Mayers Reagens weißes, mit Pikrinsäure hellgelbes, mit Jodjodkalium braunrotes und mit Manginireagens orangefarbenes, dann in Rot übergehendes Präzipitat.

In dem vorliegenden Präparate konnte der beschriebene Körper nicht aufgefunden werden.

Nach obigen Resultaten scheint Lithosan Wulkow hauptsächlich aus wässeriger Rhabarbertinktur, Glyzerin, Pfefferminzwasser, sowie den wässerigen bzw. alkoholischen Auszügen von Chelidonium und Valeriana, möglicherweise auch noch von anderen nicht narkotischen Stoffen, zu bestehen.

Lithosan gehört zweifelsohne zu den Zubereitungen, welche als Heilmittel außerhalb der Apotheken nicht verkauft werden dürfen.

48. Lytrol.[1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Lytrol“ wird ein Desinfektionsmittel in flüssiger Form in den Handel gebracht.

Neben der Bezeichnung Lytrol war auf dem Etikett nur folgende Angabe vorhanden: „Giftfreies Desinfektionsmittel mit den guten Eigenschaften des giftigen, jetzt dem freien Verkehr entzogenen Lysol.“ Über die Firma des Fabrikanten, Preis des Mittels sowie Gebrauchsanweisung war nichts zu ersehen.

In einer runden 500 ccm-Flasche befand sich eine klare, braune Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und dem spez. Gew. = 1.0107 bei 15°, welche beim Schütteln etwas schäumte. Der Geruch war schwach phenolartig, im übrigen erinnerte er etwas an Seifenspiritus.

Auf Zusatz von Wasser entstand eine nur wenig opaleszierende, klare, gelbliche Lösung, beim Ansäuern schied sich eine dunkelbraune, ölige Schicht ab. Wurde die angesäuerte und mit Wasser verdünnte Mischung erhitzt und von der öligen Ausscheidung durch Filtrieren getrennt, so schied sich beim Erkalten ein reichlicher Krystallbrei aus.

Die Krystallblättchen wurden aus Wasser umkrystallisiert; sie waren schön seidenglänzend, rochen schwach phenolartig und zeigten die Eigenschaften des β-Naphthols. Schmp. = 121°. Beim Erhitzen mit Chloroform und starker Kalilauge auf 50° trat Blaufärbung ein. Die alkalischen Lösungen des Körpers zeigten blaue Fluoreszenz. Wurde der Körper mit der 25fachen Menge Chloralhydrat im Wasserbade erwärmt, so färbte sich die Mischung dunkelblau (Unterschied von α-Naphthol).

Es wurde zunächst versucht, das Lytrol der Destillation zu unterwerfen. Siedebeginn etwa 78°. Bis 95° gingen rund 50 Vol.-Proz. einer alkoholischen Flüssigkeit über. Der Versuch mußte sodann abgebrochen werden, da heftiges Schäumen und Stoßen eintrat. Es wurde daher mittels Dampfstromes weiter destilliert. Das Destillat enthielt weder Naphthol noch andere Körper. Die Flüssigkeit wurde nunmehr mit Schwefelsäure angesäuert und die Destillation fortgesetzt. In dem Destillat fanden sich reichliche Mengen Naphthol, welche durch Ausäthern getrennt wurden. Eine völlige Trennung des Naphthols von den abgeschiedenen Fettsäuren durch Destillation war sehr zeitraubend, da letztere das in ihnen gelöste Naphthol nur schwer abgaben.

Eine Abscheidung durch bestimmte Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Aceton u. a. ließ sich nicht ausführen, da beide Körper sich gleichzeitig in den angeführten Flüssigkeiten lösten.

Es wurden ferner die das Naphthol enthaltenden Fettsäuren mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verjagt und die Seife in Wasser gelöst. In diese Seifenlösung wurde längere Zeit Kohlensäure eingeleitet, wodurch bekanntlich Naphthol aus seinen Salzen abgeschieden werden kann. Eine völlige Trennung wurde auch durch diesen Versuch

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 78.

nicht erzielt. Wie sich beim Ausäthern ergab, waren Fettsäuren in den Äther übergegangen.

Die Trennung durch Dampfdestillation wurde daher fortgesetzt und rund 20% β-Naphthol erhalten. Sonstige Phenole oder Kresole waren nicht nachzuweisen.

Die zurückbleibenden Fettsäuren zeigten die Eigenschaften der Leinölsäuren. Jodzahl = 162.

Die saure Flüssigkeit enthielt an Salzen nur Kaliumsulfat.

Die anfangs erhaltenen alkoholischen Destillate wurden noch mehrmals rektifiziert. Gehalt = 33.51% Alkohol.

Wassergehalt, durch Destillation mit Xylol bestimmt, etwa 25%.

Lytrol ist demnach eine etwa 20% β-Naphthol als β-Naphthol-Kalium enthaltende, alkoholische Auflösung von Sapo kalinus.

Die gute Desinfektionskraft des β-Naphthols (z. B. als β-Naphthol-Natrium = Mikrocidin) ist bekannt; so schreibt Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis: Die wässerige Lösung ist nicht ätzend, unschädlich für die Instrumente, wenig giftig, dagegen angeblich 20mal stärker antiseptisch als Karbolsäure. Äußerlich zum Verbande infizierter Wunden 0·5 : 100 g Wasser, zum Ausspülen von Körperhöhlen 0.3 : 100 g.

Die Anwendung des β-Naphthols, wie in vorliegender Form als Kaliseifenlösung, als Ersatz des giftigen Lysols scheint daher beachtenswert.

49. Melal.[1])

Von J. Kochs.

Als einen hochrentablen Artikel für Drogenhandlungen bezeichnet die Fabrik chemisch-pharmazeutischer Spezialitäten G. m. b. H. Dresden-A. 18, Elisenstraße 72, ihr nährsalzhaltiges Apfelpulver Melal, welches als „Naturprodukt“ dem freien Verkehr überlassen sein soll. Melal wird besonders zur Frühjahrsblutreinigungskur empfohlen, da die Nährsalze des Apfels nicht nur belebend und stärkend auf die Nerven, sondern auch in hohem Maße blutreinigend und verdauungsbefördernd einwirken sollen.

Laut Gebrauchsanweisung ist morgens und abends ein Teelöffel voll zu nehmen.

Der Inhalt einer Blechdose dieses Präparates betrug etwa 40 g, Preis 1 M.

Melal stellt ein bräunliches, etwas krümeliges, ziemlich trockenes Pulver dar von besonderem, den Ringäpfeln eigentümlichem Geruche und dementsprechendem säuerlichsüßen Geschmacke. In der braunen Grundmasse waren noch feine, weiße Kryställchen erkennbar.

Das Pulver löste sich nur teilweise in Wasser, die unlöslichen flockigen Anteile entstammten dem Fruchtfleisch. Die in dieses eingebetteten Stärkekörner waren klein, von runder, gleichmäßiger Form und lagen einzeln.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung. 1906, Nr. 59.

	Analyse von Melal	Durchschnittsanalyse getrockneter Äpfel nach König[1])
Wasser	13.27%	31.28%
Invertzucker	21.12 „	40.88 „
Rohrzucker	35.45 „	3.90 „
Freie Säure (berechnet als Äpfelsäure)	5.24 „	3.51 „
Stickstoffsubstanz	2.71 „	1.42 „
Rohfaser	4.28 „	6.10 „
Asche	1.88 „	1.59 „
Ätherextrakt + sonstige Extraktivstoffe	16.05 „	11.32 „

Der Gehalt an Stärke betrug 7.04%. Die Asche (1.88%) bestand in der Hauptsache aus Phosphaten und Karbonaten von Ca, K, Na. Gehalt an Phosphorsäure = 0.72%.

Auf Zusatz von Calciumacetat und Kalkwasser zur wässerigen Lösung entstand weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung. Auch mit Denigès' Reagens wurde keine Reaktion auf Zitronensäure erhalten. In der neutralisierten Lösung entstand mit Bleiacetat ein starker Niederschlag. Die organische Säure dürfte daher, wie auch schon in der Analyse angegeben, nur aus Äpfelsäure bestehen.

Schädliche Metallverbindungen wie Zink oder Kupfer waren nicht nachweisbar. Der hohe Stärke- und Säuregehalt einerseits, sowie der ziemlich geringe Gehalt an Invertzucker andrerseits, lassen darauf schließen, daß zu dem vorliegenden Präparat saure Apfelsorten, bzw. noch nicht völlig ausgereifte Früchte verwendet wurden. Dieselben wurden dann getrocknet und vermahlen. Melal dürfte somit ein trockenes Apfelpulver sein, welches mit einem Drittel seines Gewichtes Rohrzucker versetzt wurde.

---

50. Menstruationspulver Geisha.[2])

Von J. Kochs.

Die Firma Ernst Walter, Inhaber Walter Dreßler, Halle a. S., vertreibt unter dem Namen „Menstruationspulver Geisha“ ein Mittel gegen Stockungen und Störungen der Blutzirkulation etc. bei Frauen, von welchem laut Gebrauchsanweisung 3—4mal täglich ein Teelöffel voll in Wasser angerührt zu nehmen ist.

Das Pulver kommt in verklebten Schachteln zu 30 g Inhalt in den Handel und soll laut Aufdruck dem freien Verkehr überlassen sein.

„Menstruationspulver Geisha“ stellte ein fein gemahlenes, hellgraugelbes Pflanzenpulver dar von bitterem Geschmack und dem typischen, kräftigen Geruch der Römischen Kamille.

Die mikroskopische Analyse bestätigte diesen Befund sowie die Angaben des Fabrikanten.

---

[1]) Vgl. J. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel. IV. Aufl.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 91.

Die chemische Untersuchung ergab:

Feuchtigkeit	9.34%
Asche	6.61 „
Alkalität der Asche (berechnet als Kaliumkarbonat)	28.10 „
Alkaloide	fehlen

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß sich das Menstruationspulver Geisha hinsichtlich seiner Beschaffenheit als Flores Chamomillae Romanae subt. pulv. in den normalen Grenzen hält und einen Zusatz an alkaloidhaltigen Stoffen nicht erfahren hat. Es besteht ausschließlich aus gepulverten Römischen Kamillen.

---

51. Myrtill-Laxier-Saft.[1])

Von J. Kochs.

Dem Pharmazeutischen Institut wurde eine versiegelte Originalflasche „Myrtill-Laxier-Saft gegen Verstopfung und harten Stuhlgang der Kinder" zur Untersuchung übersandt. Die Flasche war mit einem gelben Etikett beklebt, welches folgende Aufschrift besaß:

„Dieser aus Heidelbeerobst bereitete Saft bildet besonders für Kinder ein mild und schmerzlos wirkendes Abführmittel, ist frei von jedweden scharfen, den Magen angreifenden Stoffen und wird deshalb allen anderen Mitteln, wie Brustpulver, Rhabarbertropfen, Kinderpulver etc. vorgezogen. Man gebe je nach Alter der Kinder alle 2—3 Stunden einen Teelöffel voll, bis der gewünschte Erfolg eintritt. Dieser Obstsaft ist kein Geheimmittel, sondern durch allerhöchste Verordnung Sr. Majestät des Deutschen Kaisers vom 22. Oktober 1901 dem freien Verkehr überlassen."

Der betreffende Saft befand sich in einer flachen 60 g-Flasche, er war ziemlich dünn eingekocht, blank, von der Farbe einer Abkochung der Heidelbeeren und besaß den Geruch und angenehm säuerlichen, nicht bitteren Geschmack dieser Beeren.

Wurde der Saft mit Alkohol im Überschuß versetzt, so entstand eine flockige Abscheidung von Pektinstoffen. Mit Bleiessig versetzt, bildete sich ein Niederschlag von blaugrüner Farbe, das Filtrat war farblos. Mit Amylalkohol geschüttelt, nahm dieser eine schwach bläulichrote Färbung an. Der Saft wurde ferner auf Teerfarbstoffe nach Cazeneuve (Ausschütteln mit Quecksilberoxyd) geprüft; Farbstoffe dieser Art wurden nicht gefunden.

Ein Teil der Probe wurde ferner der Destillation unterworfen und die ersten Kubikzentimeter des Destillates mit verdünnter Guajakharzlösung und Kupfersulfatlösung (1:10.000) auf Blausäure geprüft, um eventuell auf Anwesenheit von Kirschsaft schließen zu können. Eine Blaufärbung trat jedoch nicht ein.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 26.

Die Zuckerbestimmung ergab die Anwesenheit von Invertzucker und Rohrzucker. Wurde die geklärte Lösung polarisiert, so war die Linksdrehung nach der Inversion größer als $^1/_5$ der Rechtsdrehung vor der Inversion (vgl. Anlage B. I, 1 der Ausführungsbestimmungen etc., die Besteuerung des Zuckers betr.).

Der Saft hielt sich auch in geöffneter Flasche einige Zeit unverändert. Durch die violette Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid zu dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand der Äther-Petrolätherausschüttelung wurde die Anwesenheit von Salizylsäure unschwer festgestellt.

Wurde eine Probe des Saftes mit dem doppelten Volumen Benzol ausgeschüttelt, letzterer sodann filtriert und mit einigen Tropfen konz. Ammoniak versetzt, so entstand beim Erwärmen keine Rotfärbung des Ammoniaks. Abführmittel wie Aloë, Rhabarber, Senna, Rhamnus waren mithin nicht zugegen. Ferner wurde auf das neuerdings bei Kindern viel benutzte Purgen (Phenolphthaleïn) geprüft.

Von einer Bestimmung der freien Säure wurde aus Mangel an Material abgesehen.

Die Untersuchung ergab mithin, daß der Saft anscheinend unter Verwendung von Heidelbeeren und Rohrzucker ohne Teerfarbstoffe und Stärkezucker hergestellt war. Heidelbeeren werden bekanntlich als stopfendes Mittel gegen Durchfall genommen, was direkt im Gegensatz steht zu der dem eingesandten Präparat zugeschriebenen Wirkung. Es konnte eine solche jedenfalls nach Einnahme einiger Teelöffel voll nicht erzielt werden. Der „Myrtill-Laxier-Saft“ scheint demnach ein ziemlich unschuldiges Präparat zu sein, das als Obstsaft (Verzeichnis A, 5 der Kaiserlichen Verordnung) dem freien Verkehr überlassen sein dürfte.

---

52. L. & G.s Nervenheil-Zigarre.[1])

Von J. Kochs.

Unter der Bezeichnung „L. & G.s Nervenheil-Zigarre“ bringt die Firma Siegmund Lewin & Co., Berlin NO., Greifswalderstraße 37, in neuester Zeit eine Zigarre in den Handel, welche als ein vorzügliches Mittel gegen Schlaflosigkeit, Kopfschmerz und andere nervöse Erscheinungen von dem praktischen Arzt Dr. med. Ebeling empfohlen wird.

Nach dem Prospekt, der ebenso wie die Zigarren selbst bisher nur in Zigarrengeschäften erhältlich ist, sollen diese Zigarren ein Brompräparat als nervenberuhigendes Mittel enthalten (vgl. hierzu Dr. M. Fraenkel, „Schlafmittel in Zigarrenhandlungen“, Apotheker-Zeitung Nr. 76).

Eine Kiste zu 50 Stück dieser Nervenheil-Zigarren wurde dem Pharmazeutischen Institut zur Untersuchung übersandt. Der Verschluß der Kiste war unversehrt, ihre Aufmachung die für Zigarren übliche. Die Zigarren selbst unterschieden sich in Form, Farbe, Geschmack und Aroma nicht von denen mittlerer Güte. Das Gewicht betrug 4 g pro Zigarre.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 86.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Auffindung von Bromverbindungen.

4 Zigarren im Gewichte von 15.8 g wurden zerkleinert — sie bestanden ausschließlich aus Tabak —, mit verdünnter Kalilauge sodann angefeuchtet (um eventuelle flüchtige Bromverbindungen zu binden) und nach dem Trocknen verascht. Die Asche wurde mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Kaliumkarbonatlösung wieder alkalisch gemacht. Um die möglicherweise vorhandenen kleinen Mengen Brom in dieser Lösung feststellen zu können, wurde dasselbe Verfahren wie bei der Untersuchung des Emser Salzes (vgl. Apotheker-Zeitung Nr. 84) eingeschlagen. Es beruht auf der größeren Löslichkeit der Alkalibromide in Alkohol gegenüber den Sulfaten und Phosphaten der Alkalien und Erdalkalien. Die alkalische Lösung wurde mehrfach eingeengt und mit Alkohol gefällt, wodurch eine allmähliche Anreicherung an Bromiden eintreten mußte. Endlich wurde die Restlösung zur Trockene verdampft, der Rückstand verascht und mit wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung gab mit Chloroform und Chlorwasser eine deutliche Bromreaktion. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Lösung mit 1 g Kaliumkarbonat und 10 ccm Chlorwasser über offener Flamme zur völligen Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Jodkaliumlösung versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert (Verfahren von J. v. Weszelsky, „Ztschr. f. analyt. Chemie“, 1900, 81). Durch einen Kontrollversuch, der nur mit Kaliumkarbonat und Chlorwasser unter denselben Verhältnissen ausgeführt wurde, ergab sich die Brauchbarkeit der Methode. Es wurde kein Jod ausgeschieden.

Um nun festzustellen, ob die Bromverbindung flüchtig in die Rauchgase mit übergeht und als solche beim Rauchen mit eingeatmet werden kann, oder ob sie gänzlich in der Asche zurückbleibt, wurden künstliche Rauchversuche angestellt.

Die Zigarre wurde mittels Saugflasche an eine Saugpumpe angeschlossen und angezündet. Der Tabaksrauch wurde von der Saugflasche aus zum Absorbieren durch Schwefelsäure und 15%ige Kalilauge geleitet. Der Versuch ließ sich fast ohne jeden Verlust ausführen, nur ein minimaler Teil des Rauches ging von der Zigarre aus in die Luft über. Die Asche wurde für sich gesammelt. In dieser Weise wurden sechs Zigarren verraucht. Nach Beendigung des Rauchversuches wurde die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und unter Abkühlung mit der vorgelegten Kalilauge vermischt. Aus der so erhaltenen alkalischen, stark nach den Rauchgasen des Tabaks riechenden Füssigkeit wurde die Hauptmenge des Kaliumsulfats durch Eindampfen und Auskrystallisieren entfernt. Mit der Mutterlauge wurde sodann, wie oben beschrieben, verfahren. Auch hier wurde wieder Brom, allerdings in geringerer Menge, festgestellt.

Zum Schluß wurde noch die Zigarrenasche geprüft.

Berechnung des Bromgehaltes.

Titer der benutzten Natriumthiosulfatlösung: 1 ccm = 0.00782 g Brom.

Bromgehalt pro Zigarre

	Natriumthiosulfatlösung	Bromgehalt
Zigarre	2.45 ccm	0.0191 g
Asche	1.52 „	0.0119 „
Tabaksrauch	0.33 „	0.0026 „

Aus vorstehendem ergibt sich:

1. L. & G.s Nervenheil-Zigarren haben eine Behandlung mit einer Bromverbindung erfahren.

2. Das Brom geht nur teilweise in den Tabaksrauch mit über.

---

53. Okertin.[1])

Von J. Kochs.

Okertin soll ein ockerhaltiges Wasser sein, das aus einem Bergwerk gewonnen wird und gegen Flechten, Augenleiden, gynäkologische Leiden etc. Anwendung findet.

Das zu untersuchende Wasser befand sich in drei Mineralwasserflaschen, es war völlig blank, hatte einen geringen, gelben, ockerartigen Bodensatz (in dem sich vereinzelte farblose Algenfäden unter dem Mikroskop erkennen ließen), war farb- und geruchlos und zeigte einen kräftigen, säuerlich-adstringierenden Geschmack.

Die eingehende Untersuchung ergab: Das Wasser reagierte sowohl gegen Lackmus wie Methylorange stark sauer. (Azidität berechnet auf SO_3 in 100 000 Teilen = 4.8 Teile.)

In 100 000 Teilen des Wassers waren enthalten:

Ammoniak	sehr geringe Spuren
Salpetrige Säure	nicht vorhanden
Salpetersäure	nicht vorhanden
Organische Substanz (berechn. als Kaliumpermanganat)	0.45 Teile
Deutsche Härtegrade	26.7°
Bodensatz, organisch	0.43 Teile
„ anorganisch	0.71 „
Abdampfrückstand bei 110°	165.76 Teile
Glühverlust	31.12 „
Mineralsubstanz	134.64 „
Darin:	
Kieselsäure	1.16 Teile
Kupferoxyd	1.24 „
Eisenoxyd	1.27 „
Tonerde	5.33 „
Manganoxyduloxyd	8·72 „
Calciumoxyd	11.36 „
Magnesiumoxyd	10.99 „
Alkalien	10.12 „
Schwefelsäure	83.84 „
Chlor	3.55 „

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 20.

Die untersuchte Probe zeigte die Eigenschaft eines mit Sulfaten stark beladenen Wassers, charakteristisch ist die Gegenwart freier Schwefelsäure (wodurch auch der säuerlich-adstringierende Geschmack des Wassers zu erklären ist) und der hohe Gehalt an Mangan- und Magnesiumverbindungen, sowie die Anwesenheit von geringen Mengen Kupfer.

---

54. Ophthalmol.[1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Ophthalmol" bringt die Firma O. Lindemann-Cannstatt i. Württbg., früher wahrscheinlich Basel, Wiesendammstr. 40, ein angeblich selbst dargestelltes Mittel zur Heilung von Granulose (Trachom, Körnerkrankheit, ägyptische Augenentzündung) in den Handel.

In der Broschüre „Die Ophthalmoltherapie, natürliche Heilmethode bei Augenkrankheiten aller Art", die in der für Geheimmittel üblichen Art und Weise abgefaßt ist, wird der Leser darüber aufgeklärt, daß „Ophthalmol ein Naturprodukt ist und kein chemisches Präparat, absolut unschädlich, ungiftig, von hervorragender Reinheit und Haltbarkeit. Es stammt von einem Fisch — Cobitis fossilis —, eine Drüsensubstanz desselben wird extrahiert, dann destilliert, 1 Teil des Destillates mit 10 Teilen Süßmandelöl kombiniert, dann sterilisiert und ergibt Ophthalmol für den praktischen Gebrauch. Es ist also kein Geheimmittel, der Patient weiß, was er anwendet und kann eine Behandlung in vollem Vertrauen vornehmen. Die physiologische Wirkung des Ophthalmols kennzeichnet dasselbe als ein mildes und doch energisches Reizmittel von ganz spezifischer Wirkung auf das Auge. Man kann seine Wirkung unter dem Gesichtspunkte betrachten, daß die wiederholte Reizung, die durch die Einträufelungen verursacht wird, eine bedeutend stärkere Durchblutung und Ernährung des Auges in allen seinen Teilen zur nächsten Folge hat. Hierdurch sind die Ausgleiche der krankhaften Veränderungen möglich, und zwar von der Hornhaut und Linse an bis zum Augenhintergrunde, weil alle Organe durch den Blutkreislauf erhalten und erneuert werden."

Nach diesen Ausführungen also müßten dem Fische Cobitis fossilis, einem bei uns in stehenden Gewässern sich häufig aufhaltenden Fische von etwa Fingerlänge, der im Volksmunde „Schlammpeizker" oder „Wetterfisch" genannt wird, besondere Heilkräfte eigen sein. Wie ich durch Umfrage bei Ärzten und Zoologen erfuhr, schreibt man dem Schlammpeizker im Volke so mancherlei besondere Eigenschaften zu, obenan die, daß er das Wetter vorherzusagen vermag, irgendwelche medizinische Heilwirkung wurde ihm jedoch rundweg abgesprochen.

Ein Originalfläschchen — 10 g — dieses Ophthalmols wurde dem Pharmazeutischen Institut zwecks Untersuchung zur Verfügung gestellt.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 100.

Der Inhalt bestand aus einer völlig blanken, gelben, öligen Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack eines etwas ranzigen Olivenöls. Irgend ein noch so schwacher Geruch nach Fischen bzw. Tran, wie er bei der Destillation von Fischteilen sich hätte bilden müssen, war nicht wahrnehmbar.

Die chemische Analyse ergab, soweit sie mit der geringen zur Verfügung gestellten Menge ausgeführt werden konnte, folgende Resultate:

Gesamt-Fettsäuren	82.79 %
Gesamt-Glyzerin	9.31 „
Unverseifbares	7.97 „

Säurezahl des Öles	29.2 (!)
Verseifungszahl des Öles . . .	164.7
Jodzahl der Fettsäuren	83.0

Das Öl war frei von Wasser, Asche und Stickstoff.

Wurde es vorsichtig im Reagenzglase erhitzt, so machte sich ein Geruch nach Akroleïn bemerkbar (freies Glyzerin).

Wurden 6—8 Tropfen Öl 2 Minuten lang mit 5 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge im Reagenzglase gekocht und 15 ccm Wasser allmählich zu der erkalteten alkoholischen Seifenlösung hinzugefügt, so trat eine starke bleibende Trübung auf (Nachweis für unverseifbare Stoffe). Zu ihrer quantitativen Ermittelung wurde die bei der Feststellung der Verseifungszahl erhaltene alkoholische Flüssigkeit auf einen Alkoholgehalt von 50 % gebracht und nach Spitz und Hönig mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Rückstand dieser Petrolätherlösung betrug 0.1611 g, entsprechend 7.97 %, er war bei Zimmertemperatur ölig, ohne krystallinische Ausscheidung.

Um in ihm Paraffine bzw. unverseifbare Mineralfette nachzuweisen, wurde die relative Unlöslichkeit dieser Stoffe in kaltem Acetanhydrid, sowie das geringe Jodabsorptionsvermögen zum Unterschied von Cholesterin bzw. Phytosterin, welche die hauptsächlichen Bestandteile des Unverseifbaren in reinen Ölen bilden, herangezogen. Wurde der geringe Rückstand unter Erwärmen in Acetanhydrid gelöst, so bildeten sich beim Erkalten auf der Oberfläche weiße, ölige Abscheidungen, die abfiltriert wurden. Nach nochmaligem Wiederholen dieses Verfahrens wurde endlich eine sehr kleine Menge eines farblosen, dem Paraffinum liquidum ähnlichen Öles erhalten, dessen Jodabsorptionsvermögen (entsprechend einer Jodzahl von 3.4) sehr gering war.

Spuren von Jod, wie sie angeblich vorhanden sein sollen, konnten nicht aufgefunden werden.

Die untersuchte Probe des zur Heilung von Granulose und anderen Augenkrankheiten bestimmten Ophthalmols zeigte die Eigenschaften eines ranzigen Olivenöles, welches etwa 6—7 % eines dem flüssigen Paraffin ähnlichen Mineralfettes enthielt.

55. Pallabona.[1]

Von J. Kochs.

„Pallabona“ ist der Name für ein trockenes Haarreinigungsmittel in Pulverform, welches das nasse oder spirituöse Waschen des Haares vollkommen überflüssig machen soll.

Die weiteren Vorzüge des Mittels sollen darin bestehen, daß es antiseptisch wirkt, den Transpirationsgeruch verhindert, vor Pusteln und Schuppen schützt und im Gegensatz zu vielen anderen Pudern nicht schädlich auf die Schleimhäute des Rachens, der Nase und Augen wirkt.

Preis einer Schachtel mit 90 g Inhalt 2.50 M.

Das Haarreinigungsmittel Pallabona ist ein mehliges, schwach gelbliches Pulver, welches sich feucht und schlüpfrig anfühlt und den angenehmen Geruch der Veilchenwurzel besitzt.

Es löste sich in Wasser beim Kochen unter Kleisterbildung bis auf geringe Flocken auf. Diese wurden mittels Handzentrifuge getrennt. Sie bestanden aus Gewebeteilen von Rhiz. Iridis, welche besonders durch die sehr großen Calciumoxalatkrystalle charakterisiert sind.

Wie eine mikroskopische Durchsuchung des Pulvers ergab, enthielt dieses außerdem beträchtliche Mengen Weizenstärke.

Es wurde ferner Borsäure festgestellt.

Aus 4.50 g Pallabona wurde die Borsäure mittels Alkohol extrahiert, die Lösung mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und 100 ccm mit Kalilauge zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde zur Beseitigung der organischen Extraktivstoffe der Veilchenwurzel verkohlt und die Kohle mit Wasser ausgezogen. In dieser Lösung wurde die Borsäure nach Jörgensen auf maßanalytischem Wege bestimmt.

Verbraucht 13.7 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge,
(1 ccm = 0.031 $B(OH)_3$)
entsprechend 47.19 % Borsäure.

Die Feuchtigkeit des Pulvers betrug 22·18 %.

Zur Verzuckerung der Stärke wurde der Rückstand der Borsäureextraktion mit Salzsäure in der Druckflasche erhitzt, die Lösung sodann neutralisiert und in ihr der Stärkezucker mit Fehlingscher Lösung bestimmt. Gefunden 29.98 % Stärke.

Sonstige Bestandteile waren nicht bemerkbar.

Das Haarreinigungsmittel Pallabona enthält rund 47·5 % pulverisierte Borsäure und 30 % Weizenstärke mit etwas Veilchenwurzelpulver. Um in den Haaren und auf der Haut leichter haften zu bleiben, ist die Mischung mit 22.5 Teilen Wasser (auf wasserfreie Substanzen bezogen) angefeuchtet.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 98.

56. Pararegulin.[1])

Von J. Kochs.

Pararegulin wird von der Chemischen Fabrik Helfenberg, A.-G., fabriziert und kommt in Pappschachteln, 10 Kapseln enthaltend, in den Handel. Preis 1 M.

Das Pararegulin soll in der Hauptsache aus Paraffinum liquidum bestehen, einer Substanz, welche den Verdauungskanal zum größten Teil unverändert passiert und dadurch den Kot weich und geschmeidig macht; es soll physikalisch und chemisch reizlos sein und eine kleine Quantität Cascaraextrakt zu dem Zwecke enthalten, um einen leichten Reiz auf die Darmwände auszuüben. Eine eigentliche Abführwirkung ist nicht beabsichtigt (vgl. Münch. med. Wochenschr., 1905, Nr. 41). Nach Angabe des Fabrikanten soll der Inhalt pro dosi 3.3 g betragen, in der Pharmaceutischen Centralhalle, 1905, 855, wird er zu 3 g einer emulgierten Mischung, aus 10% wässerigem Cascaraextrakt und 90% Paraffinum liquidum bestehend, angegeben (vgl. auch Apoth.-Ztg., 1905, S. 911). Die hier untersuchten Kapseln enthielten 2.24 g Flüssigkeit pro Stück. Die Kapseln selbst waren weich und dunkel gefärbt, ihr Inhalt gelblich und ölig, das dunklere Extrakt war teilweise in der Flüssigkeit verteilt, teilweise befand es sich an den Wandungen.

Zur quantitativen Bestimmung wurden die Kapseln ihres Inhalts möglichst entledigt, dann mit Petroläther und endlich mit 50%igem Alkohol solange unter Umschwenken behandelt, als sich die Lösung noch gelb färbte. Auf die einzelne Kapsel berechnet, betrug der Rückstand der Petrolätherlösung 1.816 g, der Extraktlösung 0.196 g. Das Paraffinum liquidum war unverseifbar und entsprach hinsichtlich spezifischen Gewichtes (0.881) und Siedepunktes (über 360°) den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches. Das Extrakt gab die für Rhamnusarten charakteristische Bornträgersche Reaktion.

---

57. Pilules du Dr. Laville.[2])

Von J. Kochs.

Die zu untersuchenden Dr. Laville-Pillen waren zu 150 Stück in einer länglichen, viereckigen Glasflasche enthalten. Der Verschluß (Korken und mit Papierstreifen überklebte Stanniolkapsel) war unverletzt. Die Aufschrift des Etiketts lautete: Pilules du Dr. Laville préventives de la Goutte et des Rhumatismes (Alkékengine Silicée) Depot Phie Beral, 14 Rue de la Paix et dans toutes les Pharmacies. Adresser les demandes en gros à F. Comar Phen 20, R. des Fossés St. Jacques Paris.

Als Bestandteil dieser Pillen wird also von dem Fabrikanten Alkékengine Silicée angegeben. Ähnlich lauten auch die Angaben in Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, I, 215: Pilules préven-

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 24.
[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 71.

tives de la goutte bestehen aus dem weingeistigen Extrakt der Judenkirschen, aus Natronwasserglas und Eibischpulver.

Nach Hager und O. Henry (Hahn-Holfert-Arends, Spezialitäten und Geheimmittel, 6. Aufl., 1906) lautet das Rezept: Extrakt aus den von den Samen befreiten Judenkirschen 15 g, Wasserglas 5 g, Pflanzenpulver so viel, um 0.3 g schwere Pillen zu formen (das Judenkirschenextrakt soll man in der Art darstellen, daß man die reiferen Alkekengifrüchte mit Kalkwasser zerquetscht, mit Weingeist extrahiert und den Auszug eindampft).

Zu einem hiervon abweichenden Resultate gelangte die Untersuchung, welche auf Veranlassung des Königl. Sächsischen Landes-Medizinal-Kollegiums in Dresden 1893 ausgeführt wurde. (Vgl. Pharm. Centralh., 1893, S. 114.) Der Kürze halber sei von dieser Analyse hier nur ein Auszug gegeben: 150 Pillen wogen 31.399 g. Das Extrakt von Physalis Alkekengi wurde nicht gefunden, hingegen Kieselsäure zu 3.46%, und zwar in der Hauptsache als grober Sand. (!) Als Hauptbestandteile der Pillen ließen sich dagegen mit Sicherheit Guajakharz und mit annähernder Sicherheit Wermutextrakt und Zaunrübenpulver, und zwar letzteres auf mikroskopischem Wege durch die eigentümliche Form der in der Pillenmasse enthaltenen Stärkemehlkörner nachweisen.

Bedauerlicherweise finden sich in dieser Arbeit nirgends Angaben, auf welche Weise Wermutextrakt gefunden wurde und ferner, auf welche Untersuchungen sich der negative Befund des Alkekengiextraktes gründete.

Untersuchung.

Gesamtgewicht der 150 Pillen = 32.70 g, mithin wog eine jede Pille 0.218 g. Sie waren versilbert, mit dem Messer schneidbar und von grünlichbrauner Farbe auf dem Querschnitt. Sie schmeckten anfangs süßlich, dann anhaltend bitter.

Ein Teil der Pillen wurde mit wenig Wasser zu einem Brei verrieben und dann mit reichlichen Mengen Alkohol erschöpft.

Der alkoholunlösliche Rückstand betrug 18.45 g, das Extrakt mithin 14.25 g, entsprechend 0.095 g pro Pille.

Der Rückstand wurde mikroskopisch untersucht. Zunächst wurden verschiedene Teile von Blattgewebe, wie Oberhaut und Schließzellen, aufgefunden. Außerdem wurden verhältnismäßig häufig die charakteristischen, verzweigten Gliederhaare, wie sie den Eibischblättern eigentümlich sind, bemerkt. Ferner wurden neben Bastfasern, Gefäßen und verholzten Zellen die Schleimzellen der Eibischwurzel beobachtet.

Besonderes Augenmerk wurde den zahlreich vorhandenen Stärkekörnern zugewendet, da nach dem Dresdener Untersuchungsbefund aus dem Jahre 1893 aus der Form der Stärkekörner auf Rad. Bryoniae geschlossen worden war. Zum Vergleich wurde noch Eibischwurzelstärke und Zaunrübenwurzelstärke herangezogen. Beide Proben unterschieden sich hinsichtlich Form und Größe nicht allzusehr. Bei beiden Proben kamen runde wie eckige Formen vor; im allgemeinen war die Eibischwurzelstärke etwas kleiner. Bei der Zaunrübenwurzelstärke war der Querspalt schärfer ausgeprägt, auch waren bei ihr die Körner häufig zu zweien

vereinigt. Die Stärkekörner der Pillenmasse zeigten im allgemeinen mehr den Habitus der Eibischwurzelstärke.

Weiterhin wurde auf Bestandteile, die der Judenkirsche, Physalis Alkekengi, eigen sind, geprüft. Besonders charakteristische Körper sind bisher aus den Früchten, welche bekanntlich auch zu Genußzwecken dienen, nicht isoliert worden. Der Kelch soll einen amorphen, harzartigen Bitterstoff, das Physalin, enthalten (vgl. Real-Enzyklopädie d. ges. Pharmazie, Bd. I, 430). Zur Darstellung wird der wässerige Auszug auf dem Wasserbade eingeengt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten wird der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen und das Filtrat nach der Behandlung mit Tierkohle durch Zusatz von Wasser gefällt. Das so erhaltene Physalin stellt nach dem Trocknen ein weißes oder schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, von anfangs schwachem, aber sodann anhaltend starkem, bitterem Geschmack. Es erweicht bei 180°, wird bei 190° zähflüssig und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser löst es sich kaum, leicht in Chloroform und Alkohol. Auch wässerige Ammoniakflüssigkeit bewirkt Lösung. Aus alkoholischer Lösung werden nach Dessaignes und Chautard mit ammoniakalischem Bleiacetat gelbe Flocken gefällt.

Das Extrakt aus der Pillenmasse wurde nun in der beschriebenen Weise behandelt. Das erhaltene Produkt war von gelber Farbe und wachsartiger Konsistenz. Zur Abscheidung der wachs- und fettartigen Beimischungen wurde der Rückstand mehrmals mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Chloroform ausgeschüttelt. Es verblieb in sehr geringer Menge ein schwach gelber Körper von bitterem Geschmack, der sich hinsichtlich Löslichkeit und Fällbarkeit mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung wie Physalin verhielt.

Vielen Vertretern der Solaneen, wozu die Judenkirsche bekanntlich auch gehört, ist das Solanin eigen, teilweise neben mydriatisch wirkenden Alkaloiden (welche Physalis nicht enthält). Es wurde nun versucht, die Gegenwart dieses sich durch scharfe Reaktionen auszeichnenden Körpers eventuell festzustellen. Solanin spaltet sich nach Dragendorff (loc. cit.) bei Gegenwart von Salzsäure leicht in Solanidin, letzteres geht leicht in Äther über. Der alkoholischen Lösung kann Solanin auch mit Amylalkohol entzogen werden. Beide Körper geben fast die gleichen Reaktionen.

Mit dem in bekannter Weise vorbereiteten Extrakt wurden nun Ausschüttelungen mit Äther und Amylalkohol vorgenommen. Es wurden sehr geringe, teilweise krystallinische Rückstände erhalten, die folgende Reaktionen gaben: Beide waren von bitterem Geschmack; mit der geringsten Menge Alkoholschwefelsäure betupft, trat beim Verreiben nach kurzer Zeit eine schöne, johannisbeerrote Färbung auf; Vanadinschwefelsäure färbte gelbrot, dann kirschrot, endlich violett (Reaktion nach Mandelin und Wotczal); mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Kaliumdichromat verrieben, ging die anfangs rote Farbe zuletzt in Grün über. Noch besser trat diese Reaktion mit Flückigers Reagens auf (braun, rot, grün). Es hat somit den Anschein, als ob in der Tat Physalis Alkekengi zu den Pillen Verwendung gefunden hat.

Es wurde ferner noch auf Mydriatika, sowie Colchicin und Chinin (letztere beiden Alkaloide sollen bekanntlich im Liqueur de Laville enthalten sein) geprüft, doch waren diese Alkaloide nicht nachweisbar.

Wurde der alkoholische Auszug mit Eisenchlorid oder anderen oxydierenden Körpern, wie salpetriger Säure, versetzt, so trat sofort eine Blaufärbung ein. Überschichtete man eine Blausäurelösung mit einem Gemisch, bestehend aus einem verdünnten alkoholischen Auszug und einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung, so trat sofort an der Berührungsstelle ein blauer Ring auf. Guajakharz dürfte somit zugegen sein.

Wermutextrakt konnte nicht festgestellt werden.

Als ein weiterer Bestandteil der Pillen wird von einigen Experten Natronwasserglas bezeichnet. Eine Anreibung der Pillen mit Wasser reagierte kaum merkbar alkalisch. Die hingegen stark alkalisch reagierende Asche betrug auf 100 Pillen berechnet 1.7 g, darin waren Kieselsäure 0.70 g. Die abgeschiedene Kieselsäure löste sich in Flußsäure völlig auf, grober Sand war also nicht zugegen (!).

An Alkalien wurden gefunden: 0.581 g, gewogen als Chloride, davon waren 0.210 g Kaliumchlorid, entsprechend 0.133 g Kaliumoxyd und 0.371 g Natriumchlorid, entsprechend 0.197 g Natriumoxyd. Auffallend ist hierbei das Verhältnis von Kaliumoxyd zu Natriumoxyd; während sonst in den Pflanzenaschen bedeutend mehr Kalisalze vorhanden sind als Natriumverbindungen, mitunter nur ausschließlich Kaliumverbindungen, überragt hier das Natriumoxyd noch um die Hälfte das Kaliumoxyd. Dieser Befund einerseits, die außerordentlich große Menge von Kieselsäure (an 40%) in der Asche andrerseits, scheint für die ursprüngliche Gegenwart von Wasserglas beweisend zu sein. Es berechnen sich aus den gefundenen 0.700 g Kieselsäure 0.881 g Wasserglas ($Si_4O_9Na_2$). 0.881 g — 0.700 g = 0.181 g Na_2O; gefunden wurden 0.197 g Natriumoxyd, es verbleibt mithin immer noch ein Rest für Natrium, der ebenso wie Kalium, Eisen und besonders Calcium als kohlensaures und phosphorsaures Salz in der Asche vorhanden war.

Die untersuchte Probe Pilules du Dr. Laville scheint somit aus Alkekengi-Extrakt, Guajakharz, Eibischwurzel- und blattpulver, sowie Wasserglas hergestellt zu sein.

---

58. Plantal.[1])

Von J. Kochs.

Unter dem Namen Plantal, Pflanzenalkali, bringt die Firma Dr. Hans Brackebusch, Med.-chem. Laboratorium, Berlin N., Grenzstraße 9, ein Brausesalz in den Handel, welches in Gelatinekapseln à 10—11 g Inhalt abgepackt ist. Preis einer Probesendung von 10 solcher Gelatineröhrchen in Pappkarton 5.50 M. Neben Bezeichnung und Firmenangabe fand sich noch folgende Erklärung, das Plantal betreffend, auf dem Karton: „Dieses Präparat, hergestellt auf Grund der Verordnung vom 22. Oktober 1901, entspricht in reinster Form den Fruchtsalzen des edlen Obstes und der

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 17.

jungen Gemüse und ergänzt daher in glücklichster Weise die Ernährung mit Fleisch und Brot als Hauptsache. Plantal ist demnach kein Medikament, sondern eine naturgemäße Korrektur unseres Küchenverfahrens, welches ausgeblutetes Fleisch und ausgelaugte Gemüse etc. auf die Tafel bringt. Plantal, zeitweise angewendet, verhindert alle Schärfe in den Säften und reguliert die Verdauung in angenehmster Weise. Kurmäßig gebraucht, alkalisiert dasselbe das Blut, beseitigt damit Stauungen im Blutumlauf, Schlaggefahr, Zuckerkrankheit, Leberanschwellung, Gallenstein, Harnsäureablagerung (Gicht), Hämorrhoiden, Nieren- und Blasenreiz und führt zur Abschwemmung ungesunden Fettansatzes." — Außerdem war noch ein Rundschreiben B zur Erläuterung der Plantalkur beigegeben.

Die Untersuchung dieses Präparates ergab folgende Resultate: Der Inhalt der Kapseln bestand zum größten Teil aus einem weißen, etwas krümeligen Pulver, vereinzelt konnten größere Krystallbrocken herausgelesen werden. Diese bestanden aus Zitronensäure; außerdem wurden festgestellt: Weinsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Spuren Chlor, ferner Natrium, Kalium, Spuren Eisen und Magnesia. Wurde das Brausesalz in Wasser aufgelöst, so reagierte die Lösung schwach alkalisch. Um festzustellen, ob das Pulver außer freien Pflanzensäuren auch deren Salze enthielt, wurde die verschiedene Löslichkeit in starkem Alkohol herbeigezogen. Während Zitronen- und Weinsäure in Alkohol löslich sind, werden deren Salze nur in Spuren aufgelöst, bzw. scheiden sich beim Stehen wieder völlig aus. Das Pulver wurde solange mit Alkohol ausgezogen, bis blaues Lackmuspapier nach dem Verdunsten des Alkohols und Benetzen mit Wasser nicht mehr gerötet wurde. Der Alkohol wurde dann filtriert und 24 Stunden beiseite gestellt. Die inzwischen abgeschiedenen geringen Mengen krystallinischen Pulvers reagierten in Lösung sauer; sie wurden verascht: Geruch nach Karamel, der Rückstand reagierte stark alkalisch. Der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung verhielt sich nach dem Veraschen hingegen neutral. Die Azidität des alkoholischen Auszuges betrug auf 1.4 g Pulver = 9 ccm $\frac{n}{2}$ KOH. Es wurde in ihm sowohl Weinsäure wie Zitronensäure ermittelt. Mithin waren neben diesen freien Säuren auch pflanzensaure Salze zugegen.

Die quantitative Untersuchung ergab:

CO_2	22.81 %
SO_3	8.63 „
Cl	0.28 „
Na_2O	24.25 „
K_2O	5.75 „
Fe_2O_3	0.12 „
MgO	0.01 „
H_2O	3.30 „

Wurde CO_2, SO_3 und Cl als Natriumbikarbonat, -sulfat und -chlorid berechnet, so blieb nur eine sehr geringe Menge Na_2O ungebunden (0.16 %). Das Kalium scheint als ein saures Salz (Weinstein) vorhanden zu sein. Eisen und Magnesia sind wahrscheinlich nur als Beimengungen zu betrachten. Die Restmenge besteht demnach aus Weinsäure und Zitronensäure.

Es berechnen sich hiernach: Natriumbikarbonat 43.55 %, Natriumsulfat 15.53 %, Natriumchlorid 0.48 %, Weinstein 23.0 %, Weinsäure

und Zitronensäure 14.01%, Eisenoxyd und Magnesia 0.13%, Wasser 3.3%.

Dr. Aufrecht kommt auf Grund seiner Untersuchungen („Pharm. Zeitung", 1906, Nr. 7, 76 und Nr. 10, 110) zu folgendem Resultat: Etwa 45 T. Zitronensäure, 40 T. Natriumbikarbonat, 14.5 T. Natriumsulfat und 0.5 T. Kochsalz.

---

59. Plougmanns dänisches Viehpulver.[1])

Von J. Kochs.

Der Alleinverkauf dieses Mittels für Deutschland und Österreich-Ungarn erfolgt durch Dr. Leicht, Berlin W. 15. Plougmanns Viehpulver soll sich besonders bei Kälberruhr und Durchfall der Ferkel bewährt haben. „Da das Pulver aus natürlichem Stoff besteht, welcher absolut keinerlei schädliche Einwirkungen haben kann, ist ein ängstliches Aufpassen bei der Verabreichung durchaus nicht nötig."

Plougmanns dänisches Viehpulver stellt ein trockenes, gelbgraues, grobgepulvertes Gemenge verschiedener Pflanzenteile dar von indifferentem Geschmack und Geruch.

Die chemische Analyse ergab:

Wasser	11.26%
Fett (Ätherextrakt)	5·63 „
Jodzahl des Fettes	117.8 „
Proteïn	9.43 „
Rohfaser	31.77 „
Asche	7.68 „
davon Sand	1.37 „
„ Asche wasserlöslich	2.62 „
„ Chlor	0.32 „
Stickstofffreie Extraktivstoffe	31,63 „
davon Stärke	15.35 „

Da das Mittel gegen Durchfall Verwendung finden soll, wurde zunächst auf Gerbstoff geprüft, der wässerige Auszug gab mit Eisenchlorid jedoch fast gar keine Reaktion, auch nach Behandlung mit Natronlauge und Ausschüttelung der angesäuerten Flüssigkeit mit Essigäther konnte im Rückstand Tannin, welches eventuell als Tannalbin hätte zugegen sein können, nicht nachgewiesen werden.

Das Pulver wurde ferner nach Stas-Otto auf Opiumalkaloide untersucht; es wurden weder Morphium noch Narkotin, noch Mekonsäure oder Mekonin gefunden. Die Durchsuchung des Pulvers mittels Lupe und Mikroskop ergab die Abwesenheit von Wurzel-, Blatt- und Stengelteilen. Es bestand nur aus Schalen- und Samenteilen. In der Hauptsache wurden unterschieden: dunkleres, sklerenchymatisches Gewebe aus Steinzellen bestehend, hellere, gelbe Gewebe mehr parenchymatischer Art und endlich weiße stärkereiche Samenteile. Letztere rührten von Buchweizen her.

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 52.

Plougmanns dänisches Viehpulver scheint in der Hauptsache ein Gemisch von gepulverten Ölkuchen (den Preßrückständen der Ölfabrikation) mit etwas Buchweizengrütze zu sein; es ist also als ein Gemenge von zerkleinerten Substanzen anzusehen (Verzeichnis A, Nr. 4) und darf daher laut § 1 der Verordnung, betreffend den Verkehr mit Arzneimitteln vom 22. Oktober 1901, außerhalb der Apotheken als Heilmittel nicht feilgehalten oder verkauft werden.

---

60. Poudre utérine de Roux.[1])

Von J. Kochs.

Durch den Tierarzt Leopold Roux in Grenoble wird ein Gebärmutterpulver zum Abtreiben der Nachgeburt bei Kühen zum Preise von 4 M. pro Schachtel (der Inhalt betrug etwa 125 g, nicht aber 210 g, wie auf der Schachtel angegeben) vertrieben. Die einzige Niederlage für Deutschland hat der Tierarzt A. Steinmeyer in Weißenfels a. S. übernommen.

Laut Gebrauchsanweisung ist das Pulver mit 5 l Wein oder Apfelwein zu digerieren und der Kuh morgens 1 l davon einzugeben.

Das Mittel stellte ein graugrünes, fein gemahlenes Pulver von ziemlich indifferentem, nicht narkotischem Geruche vor, in dem sich verschiedentlich Blatteile erkennen ließen. Der Geruch war bitter, jedoch nicht unangenehm.

Die Untersuchung wurde zunächst mit Hilfe des Mikroskops ausgeführt. Gewebsteile von Sabina officinalis wurden nicht gefunden. In der Hauptsache wurden Blatt- und Stengelteile festgestellt. Zahlreiche Stern- und Gliederhaare, die Anwesenheit einer bestimmten Art von Pollen sowie die kleinen, mehrzelligen Harzdrüsen auf Blatt- und Blütengewebe ließen darauf schließen, daß das Pulver der Gattung Artemisia entstammt.

Bestätigt wurde dieser Befund durch die Isolierung eines Bitterstoffes (nach dem Dragendorffschen Verfahren), welcher die für Absinthiin charakteristischen Eigenschaften aufwies. Der Rückstand der sauren Petrolätherausschüttelung war nur sehr gering, reichlicher der aus der Chloroformausschüttelung. Er war schmierig-harzig, schmeckte angenehm bitter und färbte konzentrierte Schwefelsäure beim Verreiben braun, nach etwa 10 Minuten trat dann violette Färbung ein. Mit Schwefelsäure und Zucker färbte sich die Lösung mehr rotviolett. Ammoniakalische Silberlösung wurde reduziert.

Emodinhaltige Abführstoffe wurden nicht aufgefunden.

Der Aschengehalt des Pulvers war reichlich hoch, 18.6%. Die Asche bestand in der Hauptsache aus Karbonaten und Phosphaten der Alkalien

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 78.

Außerdem war Calciumsulfat in größeren Mengen zugegen. Fremde Metallsalze fehlten.

Poudre utérine de Roux dürfte somit das feingemahlene Kraut einer Artemisia-Art vorstellen.

---

61. Reichels Hustentropfen.[1])

Von J. Kochs.

Es wurden dem Pharmazeutischen Institut mehrere Originalflaschen „Reichels Hustentropfen" überwiesen mit dem Ersuchen, festzustellen, ob die übersandten Tropfen als Destillat anzusprechen seien.

Reichels Hustentropfen stellen eine klare, wasserhelle, stark spirituöse Flüssigkeit dar mit dem Geruch und Geschmack der flüchtigen Verbindungen von Arnika, Pimpinella und Anis.

Der Preis pro Flasche beträgt 1 M., Inhalt etwa 65 ccm. Laut Gebrauchsanweisung sind täglich vier- bis fünfmal je 15—20 Tropfen auf Zucker oder in Wasser zu nehmen.

Die Untersuchung der Tropfen ergab:

Spezifisches Gewicht	0.8654
Alkohol	76.61 %
Abdampfrückstand	0.006 %
Asche	nicht vorhanden

Nach diesem Befunde sind Reichels Hustentropfen frei von Extraktiv- und Mineralstoffen und besitzen die Eigenschaften eines alkoholischen Destillates.

---

62. Rheumatismuspulver.[2])

Von J. Kochs.

I. Mitteilung.

Die Originalpackung dieses Rheumatismuspulvers bestand aus einem gewöhnlichen farbigen Hanfkuvert mit der Aufschrift „Herrn Herm. Kampwübbels in Groß-Hesepe b. Meppen, Hannover". Der Poststempel trug die Bezeichnung: „Colmar Els. 26. 2. 05". Das Kuvert war stark durchfettet.

Der Inhalt bestand aus etwa 7.5 g eines grauen Pflanzenpulvers, dem Aussehen, Geruch und Geschmack nach auf Fruct. Lauri pulv. hindeutend.

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 79 u. 93.

[2]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 93.

Durch die mikroskopische Untersuchung des mittels Äther und Alkohol entfetteten Pulvers wurde die Vermutung bestätigt.

Fremde Stärke oder Gewebeteile anderer Pflanzen sowie anorganische Beimengungen waren nicht zugegen.

Das eingesandte Rheumatismuspulver besteht lediglich aus gepulverten Lorbeerfrüchten. Der ganzen Aufmachung nach dürfte man es hier mit dem Mittel eines Kurpfuschers zu tun haben.

II. Mitteilung.

Es gelangte eine zweite Probe „Rheumatismuspulver" zur Untersuchung.

Das Gewicht der Probe betrug 10.9 g; es war also etwas reichlicher ausgefallen wie bei Probe I. Der Hauptsache nach ebenfalls wieder aus Fruct. Lauri pulv. bestehend, unterschied sich die Probe äußerlich nur wenig von der ersten Probe, sie war von etwas dunklerer Farbe und fühlte sich weniger trocken an.

Beim Durchsuchen des Pulvers mit der Lupe ließen sich unschwer vereinzelte Teilchen von stahlblau glänzenden Flügeldecken wahrnehmen, während dieses bei der ersten Probe, wie eine erneute Durchsuchung ergab, nicht möglich war.

Eine daraufhin nach Hagers Vorschrift vorgenommene Untersuchung auf Kantharidin ergab durch Nachweis auf physiologischem Wege den untrüglichen Beweis, daß dieser Probe kantharidinhaltige Insektenteile zugesetzt worden waren. Der bei der Reinigung verbliebene geringe ölige Rückstand erzeugte, auf den Arm appliziert, nicht nur Rötung, sondern auch Blasen.

Es konnte somit der Befund des Herrn Dr. Kerckhoff (vgl. Apotheker-Zeitung, Nr. 81), welcher in einem Rheumatismuspulver ebenfalls Kantharidin nachgewiesen hatte, bestätigt werden.

Der betreffende Kurpfuscher soll zu seinem Rheumatismuspulver den Maiwurm, Meloë proscarabaeus L., verwendet haben.

---

63. Dr. Ernst Sandows künstliche Mineralwassersalze.[1])

Von J. Kochs.

Es wurden dem Pharmazeutischen Institut mehrere Originalgläser Dr. Ernst Sandows künstliche Mineralwassersalze, und zwar *a)* Emser Salz, *b)* Karlsbader Salz zwecks Feststellung der Bestandteile überwiesen.

a) Emser Salz.

Nach Angabe des Fabrikanten soll die Zusammensetzung des Salzes auf wasserfreie Salze berechnet folgende sein:

---

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 84.

Natriumbikarbonat 65.10%, Natriumchlorid 32.5%, Kaliumsulfat 1.2%, Natriumsulfat 1.0%, Lithiumkarbonat 0.1%, Ammoniumkarbonat 0.05%, Natriumphosphat 0.04%, Jod- und Bromnatrium 0.01%.

Aus den Befunden der quantitativen Analyse wurden für das Dr. E. Sandowsche Emser Salz folgende Bestandteile ermittelt:

Wasser	7.230%
Kohlensäure (CO_2)	35.470 „
Chlor (Cl)	18.343 „
Phosphorsäure (P_2O_5)	0.0542%
Schwefelsäure (SO_3)	1.1706 „
Brom (Br)	0.008 „
Jod (J)	0.0006 „
Ammoniak (NH_3)	0.005187%
Lithium (Li)	0.0153%
Kalium (K)	0.316 „
Natrium (Na)	29.710 „

Rechnet man nun die gefundene Schwefelsäure auf SO_4K_2 und $SO_4Na_2 + 1\ H_2O$ um, so entspricht der Rest des Natriums (nach Abzug der an P_2O_5, Cl, Br und J gebundenen Natriummengen) dem Kohlensäurerest (nach Abzug der an NH_3 und an Li gebundenen, kleineren Mengen CO_2) zur Bildung von Natriumbikarbonat.

Das gefundene Wasser rührt fast quantitativ aus dem beim Erhitzen des Salzes sich zersetzenden Natriumbikarbonat her. Die Bestimmungen so kleiner Mengen von Lithium sowohl, wie Jod und Brom, wie sie in der Mineralwasseranalyse öfter vorzukommen pflegen, erfordern die Anwendung ganz spezieller Verfahren. Es müssen zunächst die in größeren Mengen vorhandenen Salze entfernt werden.

Zur Ermittelung des Lithiums wurde in die konzentrierte wässerige Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei Kalium und Natrium als Chloride zum größten Teil ausfallen (siehe F. P. Treadwell, Analyt. Chemie, II. Bd., 45). Die salzsaure Lösung wurde sodann abgesaugt, eingedampft und der Rückstand nach dem von Treadwell modifizierten Verfahren von Rammelsberg weiter verarbeitet. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht darauf, daß wasserfreies Lithiumchlorid in einem Gemisch von gleichen Volumteilen absoluten, mit HCl gesättigten Alkohols und Äthers im Gegensatz zu den Chloriden von Kalium und Natrium löslich ist. Zum Schluß wird das Lithiumchlorid in Sulfat übergeführt und gewogen.

Die Anreicherung der Jodide und Bromide geschah in folgender Weise: Die nach mehrmaligem Auskrystallisieren der Karbonate erhaltene Mutterlauge wurde heiß in die dreifache Menge Alkohol eingegossen, worin bekanntlich Jodide und Bromide der Alkalien löslich sind. Der Alkohol wurde von dem abgeschiedenen Salz getrennt und abdestilliert, die Lauge wieder konzentriert und in Alkohol eingetragen. Nachdem dieses Verfahren mehrmals wiederholt war, konnte die Lauge endlich zur Trockne verdampft werden. Der Rückstand wurde geglüht, in wenig Wasser gelöst, die Lösung schwach mit SO_4H_2 angesäuert und aus ihr das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit gesetzt, sodann mit Chloroform aufgenommen und mit $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung titriert. In der vom

Chloroform abgelassenen, wässerigen Lösung wurde das Brom nach Zerstörung der Nitrite (durch Glühen des Rückstandes mit wenig Zucker) durch Titrieren mit Chlorwasser nach Bunsen bestimmt.

Aus den oben angeführten Befunden läßt sich für das Dr. Sandowsche künstliche Emser Salz folgende Zusammensetzung berechnen:

Natrium bicarbonicum	67.122%
„ chloratum	30.267 „
„ sulfuric. siccum	1.707 „
Kalium sulfuricum	0.703 „
Natrium phosphoricum	0.090 „
Lithium carbonicum	0.081 „
Ammonium carbonicum	0.013 „
Natrium bromatum	0.010 „
„ jodatum	0.007 „

b) Karlsbader Salz.

Nähere Angaben über die Bestandteile dieses Salzes waren aus den der Probe beigelegten Druckschriften nicht zu ersehen.

Es wurde daher auf die bisher veröffentlichten Analysen des natürlichen Karlsbader Quellsalzes oder, wie es jetzt offiziell heißt, des pulverförmigen Karlsbader Sprudelsalzes zurückgegangen.

Zusammensetzung des Karlsbader Sprudelsalzes:

a) Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie, II. Aufl., Bd. VII, S. 353.
b) Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, II. Aufl., Bd. II, S. 467.

	a)	*b)*
Schwefelsaures Natrium	42.03%	41.62%
Doppeltkohlensaures Natrium	35.95 „	36.11 „
Chlornatrium	18.16 „	18.19 „
Schwefelsaures Kalium	3.25 „	3.31 „
Kohlensaures Lithium	0.39 „	0·20 „
Fluornatrium	0.09 „	Spuren
Borsaures Natrium	0.07 „	0.03%
Kieselsäureanhydrid	0.03 „	Spuren
Eisenoxyd	0.01 „	Spuren
Wasser	—	0.44%
Kalk	—	Spuren
Magnesia	—	Spuren

Die im hiesigen Institut ausgeführte Untersuchung von Dr. Sandows Karlsbader Salz ergab folgende Befunde:

Wasser	5.210%
Kohlensäure (CO_2)	18.100 „
Chlor (Cl)	10.409 „
Schwefelsäure (SO_3)	26.894 „
Borsäure (BO_3H_3)	0.074 „
Lithium (Li)	0.046 „
Kalium (K)	0.439 „
Natrium (Na)	30.245 „

Kieselsäure, Fluor und Eisen waren nur in so geringen Spuren vorhanden, daß eine quantitative Bestimmung unterblieb.

Die Ermittelung des Lithiums wurde wie beim Emser Salz ausgeführt mit der Modifikation, daß die Schwefelsäure, welche sich in großer Menge (infolge Zersetzung der Sulfate mit Chlorwasserstoff) in der Mutterlauge befand, erst mit Baryumchlorid und Ammoniumkarbonat entfernt werden mußte, bevor zur Behandlung des Rückstandes mit chlorwasserstoffhaltigem Äther-Alkohol geschritten wurde.

Da die Borsäure in Alkohol leicht löslich ist, konnte zu ihrer Anreicherung fast dasselbe Verfahren wie bei der Bestimmung des Jods und Broms im Emser Salz herangezogen werden. Die Mutterlauge wurde vor dem jedesmaligen Eintragen in Alkohol mit Salzsäure angesäuert, vor dem Abdestillieren des Alkohols jedoch wieder mit Natronlauge übersättigt. In dem konzentrierten Rückstand wurde dann zuletzt die Borsäure nach Jörgensen durch Titration mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge unter Zusatz von Glyzerin ermittelt. (Ztschr. f. angew. Chem., 1897, S. 7.)

Werden nun die gefundenen Mengen SO_3 an Kalium und Natrium gebunden, Chlor als Chlornatrium, Borsäure als Natriumborat berechnet, so erhält man aus der Restmenge Natrium und der gefundenen Kohlensäure (nach Abzug der an Lithium gebundenen Kohlensäure) 34.08% Natriumbikarbonat.

Beim Erhitzen von 34.08% Natriumbikarbonat werden 3.65% Wasser abgespalten. Im ganzen sind nur 5.21% H_2O gefunden, mithin entspricht das Natriumsulfat nicht der Formel $SO_4Na_2 + 1 H_2O$ (Natrium sulfuricum siccum), sondern enthält weniger Wasser; statt 5.95% Wasser sind nur 1.56% vorhanden, ursprünglich dürfte das Salz wasserfrei gewesen sein.

Nach obigen Befunden ergibt sich die folgende Zusammensetzung von Dr. Sandows künstlichem Karlsbader Salz:

Natrium sulfuricum (wasserfrei)	47.495%
„ bicarbonicum	34.080 „
„ chloratum	17.154 „
Kalium sulfuricum	0.976 „
Lithium carbonicum	0.244 „
Borax (wasserfrei)	0.061 „
Kieselsäure, Eisenoxyd und Fluornatrium	Spuren

64. Styptogan.[1])

Von J. Kochs.

Das Präparat stellt eine Kaliumpermanganat enthaltende Paste vor, welche auf Veranlassung und nach Vorschrift des Dr. med. H. Vörner

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 30.

von der Firma J. D. Riedel A. G. Berlin, N. 39, in den Handel gebracht wird. Styptogan soll als lokales Hämostatikum dienen und ein Ersatz der bisher in fester Form oder als konzentrierte Lösung gebrauchten verschiedenen Blutstillungsmittel sein. Bei Schnitt-, Riß- und Quetschwunden, blutenden Geschwüren und Wundflächen sowie bei Nasenbluten ist seine Anwendung indiziert. (H. Vörner, Münchener med. Wochenschr., 1905, Nr. 38; H. Schädel, Deutsche med. Wochenschrift, 1906, Nr. 32.)

Zur Untersuchung wurde ein Teil der Paste mit angewärmtem Wasser behandelt, durch ein Asbestfilter filtriert und dieses bis zur völligen Entfernung des Kaliumpermanganats ausgewaschen. Der grauweiße Filterrückstand wurde mikroskopisch durch die verschiedenen Formen der Diatomeenpanzer als Kieselgur identifiziert. Zur quantitativen Bestimmung der Kieselgur, die bekanntlich aus fast reiner Kieselsäure besteht, wurde ein weiterer Teil der Paste verascht, Gehalt an $SiO_2 = 11.11\%$. Gehalt an Mangan, gewogen als Mn_3O_4, berechnet als $MnO_4K = 28.76\%$. Eisen, Tonerde und Kalk waren nicht zugegen.

Ein Teil der Paste wurde mit Sand verrieben und im Soxhletschen Apparat mit Petroläther extrahiert. Ätherrückstand $= 60.26\%$, dieser war unverseifbar, von der Konsistenz und Farbe der gelben Vaseline.

Zur Kontrolle wurde sodann noch die durch das Asbestfilter filtrierte Kaliumpermanganatlösung mittels $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure titriert. Gehalt an $MnO_4K = 28.54\%$.

Die eingesandte Probe hatte etwa 5 Wochen im hiesigen Laboratorium gelagert, eine Zersetzung des Kaliumpermanganats war nicht eingetreten, wie die Untersuchung der auf dem Asbestfilter verbliebenen Kieselgur auf etwa ausgeschiedenes Mangan ergab.

Styptogan dürfte demnach aus rund 60% Vaseline, 30% Kaliumpermanganat und 10% Kieselgur bestehen.

---

65. Theyolip-Salbe.[1]

Von J. Kochs.

Unter dem Namen „Theyolip" wird von der Firma Konrad Edel in Halle a. S. neuerdings eine Salbe verkauft, die sich nach Dr. med. R. Ramshorn vorzüglich gegen chronische Hautausschläge, Flechten, Krätze usw. bewährt haben soll (Deutsche med. Wochenschr., 1905, 1500). Dieselbe Salbenkomposition wurde im vorigen Jahre von Dr. med. Hans Vörner als Thiolan in den Arzneischatz eingeführt und damals von Dr. Stich, Kreuzapotheke in Leipzig, geliefert (Apotheker-Zeitung,

[1]) Vgl. Apotheker-Zeitung, 1906, Nr. 89.

1905, 319). Der Salbe wurden ferner noch die Bezeichnungen Sulfolan und Ungt. sulfuratum mite verliehen.

Die Herstellung des Thiolan geschah nach Dr. Stich in der Weise, daß Lanolin. anhydric. mit 3% Sulfur. praecipitat. unter ständigem Umrühren mehrere Stunden auf 150° erhitzt und dann filtriert wurde. Der Schwefel soll dann teils im Salbenkonstituens gelöst, teils in äußerst feiner Weise darin verteilt sein und daher einen Vorteil vor dem Ungt. sulfuratum bieten, welches bekanntlich nur durch Anreiben des Schwefels mit dem Fettkörper bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt wird.

Wie eingehende Untersuchungen ergeben haben (vgl. Lewkowitsch, Technologie der Fette und Öle, I, 35), wirkt Schwefel in der Kälte auf Fette nicht ein. Bei einer höheren Temperatur, etwa 120—160° C, assimilieren alle Öle Schwefel und scheint es, daß der Schwefel in ähnlicher Weise wie Sauerstoff absorbiert wird. Altschul (Ztschr. f. angew. Chem., 1895, 535) hat z. B. nachgewiesen, daß Ölsäure, mit 10% Schwefel bei 130—150° behandelt, Schwefel aufnimmt, ohne daß sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Beim Erkalten scheidet sich der Schwefel jedoch aus. Verseift man so geschwefelte Öle in der Kälte, so werden schwefelhaltige Fettsäuren erhalten. Erhitzt man jedoch die geschwefelten Fettsäuren bis 200°, so entweicht Schwefelwasserstoff in großen Mengen, während gleichzeitig eine Substitution von Wasserstoff im Molekül der Fettsubstanz durch Schwefel stattfindet.

Auf Veranlassung der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins wurden von dem Pharmazeutischen Institut je eine Tube Theyolip-Salbe und Theyolip-Haarpomade zur Untersuchung übersandt.

Die Untersuchung erstreckte sich darauf, festzustellen,

1. ob die Salbe Schwefel in äußerst feiner Weise verteilt enthielt,

2. ob Schwefel im Salbenkonstituens gelöst vorhanden war,

3. ob Schwefel sich eventuell in chemischer Bindung in der Salbe vorfinden würde.

Der Inhalt einer Tube betrug 25 g, Preis 1 M.

Die Salbe verhielt sich in Farbe, Geruch und Konsistenz wie reines Lanolin. anhydricum.

Ein Geruch nach Mineralfetten, wie ihn Aufrecht (Pharm. Ztg., 1905, 584) beim Thiolan festgestellt haben will, war bei diesem Präparat nicht zu bemerken.

Wurde die Salbe auf einer schwarzen Glasplatte, die für solche Zwecke sehr geeignet ist, in dünner Schicht aufgetragen, so konnte man schon mit bloßem Auge Krusten von abgeschiedenem Schwefel erkennen, dieselben waren teilweise bis 2 mm lang und bis 1/2 mm breit. Ferner ließen sich unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung (80fach) zahlreiche gute ausgebildete Schwefelkrystalle der rhombischen wie mono-

kliuen Form erkennen, und endlich wurde bei starker Vergrößerung Schwefel noch in sehr feiner Verteilung bemerkt.

Wurde nun die Theyolipsalbe in Äther gelöst, die Lösung filtriert und der Äther wieder abdestilliert, so erhielt man beim Schütteln der filtrierten Salbe mit heißem Wasser eine milchige, wässerige Flüssigkeit, welche von dem geschmolzenen Wollfett mittels Scheidetrichters getrennt werden konnte.

Zur Bestätigung der Vermutung, daß die milchige Trübung neben emulgierten Fettsäuren auch von feinst suspendiertem Schwefel herrühren würde — die Lösung konnte durch Filtrieren nicht geklärt werden —, wurde die wässerige Flüssigkeit mit frisch destilliertem, chemisch reinem Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, der Schwefelkohlenstoff verjagt, der Rückstand, in dem man mittels Mikroskop gelbe Schwefelkörnchen erkennen konnte, mit Sodasalpeter verascht. In der Schmelze wurden reichliche Mengen von Schwefelsäure nachgewiesen.

Die Behauptung, daß Schwefel teilweise gelöst bzw. in äußerst feiner Verteilung vorhanden war, traf somit zu. Doch hatte sich der Schwefel teilweise beim Erkalten der Salbe auch in größeren Krystallen bzw. Krusten abgeschieden; ein Umstand, der sich wahrscheinlich durch geeignetes Abkühlen bei der Fabrikation vermeiden ließe.

3.8334 g Theyolipsalbe wurden ohne Erwärmung in Äther gelöst. Der ungelöste geringe Anteil war gelb gefärbt und schien aus Schwefel zu bestehen; er wurde samt Filter mit rauchender Salpetersäure behandelt, der Rückstand sodann mit Sodasalpeter geschmolzen und in der Schmelze SO_3 bestimmt. Erhalten 0.0892 g SO_4Ba, entsprechend 0.320% Schwefel. (Da Schwefel in Äther etwas löslich ist, so ist der gefundene Wert nicht absolut genau.)

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurden 2.4122 g Salbe mit alkoholischer Lauge verseift. Mit dem Rückstand wurde dann, wie oben beschrieben, weiter verfahren. Erhalten 0.2392 g SO_4Ba, entsprechend 1.362% Schwefel. Mithin mußten sich 1.362 — 0.320% = 1.042% Schwefel gelöst bzw. in Bindung befinden. Dieses Resultat weicht von dem von Dr. Aufrecht gefundenen (Pharm. Ztg., 1905, 584) ab. Im Thiolan hat Aufrecht 8.42% in Äther unlöslichen Schwefels neben 0.15% gelösten Schwefels festgestellt, während nach Dr. Stich 3% Schwefel zur Verwendung gelangten.

Die Prüfungen auf chemisch gebundenen Schwefel verliefen ziemlich negativ.

Prüfung auf Sulfate: Die vom Schwefelkohlenstoff, wie oben erwähnt, im Scheidetrichter getrennte wässerige Flüssigkeit wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt. Es entstand eine geringe Trübung. Sulfate sind daher in Spuren vorhanden.

Prüfung auf Sulfosäuren: Das mit Wasser ausgeschüttelte Fett wurde mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht. In der salzsauren Flüssigkeit ließ sich Schwefelsäure nicht nachweisen. Schwefel in Form von Sulfosäuren war nicht vorhanden.

Theyolip ist somit eine mittels Wollfettes hergestellte, etwa 1.36% Schwefel enthaltende Salbe. Der Schwefel ist zu etwa drei Viertel in äußerst feiner Verteilung bzw. gelöst vorhanden, während sich der Rest meist krustenartig abgeschieden hat. Chemisch gebundener Schwefel konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Außer der Salbe bringt genannte Firma noch eine Theyolip-Haarpomade in den Handel. Preis einer Tube mit etwa 10 g Inhalt 1 M. Die Pomade ist geschmeidiger und durchsichtiger als die Salbe, wie qualitative Versuche ergaben, wahrscheinlich infolge eines Zusatzes von Mineralfetten. Hinsichtlich des Schwefels, dessen Menge geringer als bei der Salbe, trifft das für Theyolipsalbe Gesagte auch hier zu.

III. Synthetische organisch-chemische Arbeiten.



66. Über Tautomerie des Cyclohexanons.[1])

Von C. Mannich.

Während Tautomerie an zyklischen Triketonen und Diketonen eine längst festgestellte Erscheinung ist, wofür das Phloroglucin (Cyclohexantrion) und Dihydroresorcin (Cyclohexandion) als Beispiele dienen mögen, sind Tatsachen, die eine Tautomerie an zyklischen Monoketonen erweisen, bisher kaum bekannt geworden. Ich habe deshalb einen typischen Vertreter dieser Körperklasse, das Cyclohexanon, auf Tautomerieerscheinungen hin geprüft und durch Darstellung eines durch direkte Acetylierung erhaltenen Essigsäureesters nachweisen können, daß auch das Cyclohexanon nach zwei tautomeren Formen zu reagieren imstande ist, als Keton und als hydriertes Phenol Δ'-Tetrahydrophenol):

```
        H2                     H2
  H2 /    \ O           H2 /    \ OH .
    |      |              |      ||
  H2 \    / H2          H2 \    / H
        H2                     H2
```

Das verwendete Cyclohexanon war aus der Bisulfitverbindung durch Zersetzen mit Natronlauge gewonnen worden, destillierte konstant bei 153° und gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1509 g Sbst.: 0.4069 g CO_2, 0.1393 g H_2O.

$C_6H_{10}O$. Ber. C 73.39, H 10.30.

Gef. „ 73.54, „ 10.35.

Eine Reinigung des Cyclohexanons über die Bisulfitverbindung ist für die folgenden Versuche unbedingt erforderlich, da das käufliche Präparat gegen 30% Cyclohexanol enthält.

10 g Cyclohexanon wurden mit 30 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat 50 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das braune Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, bis zur Lösung des Essigsäureanhydrids geschüttelt, die Säure mit Kalilauge neutralisiert, das Öl isoliert und mit 2%iger Sodalösung gewaschen. Sodann wurde es mit der fünffachen Menge Natriumbisulfitlösung längere Zeit geschüttelt, um unverändertes Keton zu entfernen. Es wurden 5 g

[1]) Vgl. Ber. d. D. chem. Ges., 1906, April.

Natriumbisulfitverbindung erhalten. Der sich an Bisulfit nicht bindende Teil des Öles wurde mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt, getrocknet und destilliert. Die Hauptmenge ging bis 184° über, ca. 2 g verblieben als schmieriges Öl im Kolben. Bei der zweiten Destillation wurde die bei 180—182° siedende Fraktion (Gewicht 5.5 g) besonders aufgefangen. Sie bildete ein farbloses, angenehm fruchtätherartig riechendes Öl.

0.1498 g Sbst.: 0.3753 g CO_2, 0.1150 g H_2O. — 0.1525 g Sbst.: 0.3821 g CO_2, 0.1196 g H_2O.

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.51, H 8.64.
Gef. „ 68.33, 68.34, „ 8.59, 8.77.

Die Verbindung trägt den Charakter eines Esters, denn sie läßt sich glatt durch halbstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseifen.

0.6096 g erforderten zur Verseifung 246.4 mg KOH. Daraus ergibt sich die Verseifungszahl 404, während sich für $CH_3 . CO . OC_6H_9$ 401 berechnet.

Bei der Verseifung wird Cyclohexanon zurückgebildet, wie sich aus folgendem Versuche ergibt. 0.5 g Acetylverbindung, 0.5 g Semikarbazidchlorhydrat und 0.5 g Kalihydrat wurden in einer genügenden Menge verdünntem Alkohol gelöst und 3 Tage stehen gelassen. Darauf wurde die Flüssigkeit im Vakuum konzentriert, wobei sich eine reichliche Kristallisation abschied. Nach dem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 166—167°; die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Semikarbazon des Cyclohexanons, das zum Vergleich noch besonders dargestellt wurde.

Durch Oxydationsmittel wird der Essigsäureester sehr leicht angegriffen. Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird fast augenblicklich reduziert, bis 6 Atome Sauerstoff verbraucht sind. Dabei entsteht glatt Adipinsäure, die durch den Schmp. 149.5° und das Silbersalz charakterisiert wurde.

0.244 g Sbst.: 0.1459 g Ag.

$C_6H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 59.66. Gef. Ag 59.79.

Der Effekt ist also der nämliche, als ob man Cyclohexanon oxydiert hätte.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich, daß die durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid aus dem Cyclohexanon erhaltene Verbindung vom Sdp. 180—182° der Acetylester des Δ^1-Tetrahydrophenols ist von der Konstitution:

```
          CH2
        /    \
    H2C       C . O . CO . CH3,
      |        ||
    H2C       CH
        \    /
          CH2
```

womit der tautomere Charakter des Cyclohexanons erwiesen ist. Ich hoffe, in einiger Zeit weitere experimentelle Belege für Tautomerie an zyklischen Ketonen erbringen zu können.

67. Über die Kondensation des Cyclohexanons.[1]

Von C. Mannich.

Aliphatische Ketone haben die Neigung, sich unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel zu kondensieren. Die bekanntesten derartigen Kondensationsprodukte sind die aus dem Aceton entstehenden, also Mesityloxyd, die Phorone und das Mesitylen, dessen Bildung unter Benzolringschluß erfolgt. Ich habe versucht, die nämlichen Kondensationen an einem zyklischen Keton, dem Cyclohexanon, durchzuführen. Bei analogem Verlauf, wie beim Aceton, lassen sich die zu erwartenden Reaktionen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$2\,C_6H_{10}O = C_{12}H_{18}O + H_2O$$
$$3\,C_6H_{10}O = C_{18}H_{26}O + 2\,H_2O$$
$$3\,C_6H_{10}O = C_{18}H_{24} + 3\,H_2O.$$

Von diesen Reaktionen ist die erste, die der Bildung des Mesityloxyds aus dem Aceton an die Seite zu stellen ist, bereits von Wallach[2]) verwirklicht worden, indem er Cyclohexanon mit Natriumäthylat vermischt stehen ließ. Auch über das Eintreten der zweiten Kondensation, nach der aus Aceton Phoron entstehen würde, macht Wallach einige Andeutungen. Weit mehr Interesse als diesen beiden Kondensationen kommt indessen der dritten zu, welche der Mesitylenbildung aus Aceton entspricht. Denn sie würde unter Bildung eines Benzolkernes zu einem neuen, symmetrischen Kohlenstoffringsystem führen nach folgendem Schema:

3 Mol. Cyclohexanon. → Dodekahydrotriphenylen.

Es ist nun in der Tat gelungen, auch dieses Kondensationsprodukt zu erhalten, wenn man als Kondensationsmittel methylalkoholische Schwefelsäure wählt.

Betrachtet man die obige Konstitutionsformel, so ergibt sich, daß der Kohlenwasserstoff einen Benzolring und drei hydrierte Benzolringe enthält. Denkt man sich die letzteren ebenfalls in echte Benzolringe verwandelt, so gelangt man zu einem rein aromatischen Kohlenwasserstoff

---
[1]) Ber. d. D. chem. Ges., 40, 153 (1907).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges., 29, 2965 (1896).

der Formel $C_{18}H_{12}$, der den Namen Triphenylen erhalten hat. Da der aus Cyclohexanon durch Kondensation entstandene Kohlenwasserstoff sich von dem zugrunde liegenden Triphenylen durch einen Mehrgehalt von 12 Atomen Wasserstoff unterscheidet, so wird er zweckmäßig als Dodekahydrotriphenylen bezeichnet werden.

Die Darstellung gestaltet sich folgendermaßen: Man mischt 250 g Methylalkohol mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure, gibt 100 g Cyclohexanon hinzu und kocht 10—12 Stunden am Rückflußkühler. Das Cyclohexanon muß über die Bisulfitverbindung gereinigt sein, da das käufliche Produkt beträchtliche Mengen des zugehörigen Alkohols enthält. Nach einigem Kochen tritt Trübung ein, später scheidet sich aus der braunen, grün fluoreszierenden Flüssigkeit ein dickes Öl aus, das mit farblosen Krystallen durchsetzt ist. Man läßt nach Beendigung des Kochens einige Zeit in der Kälte stehen, saugt die Krystalle ab, wäscht sie mit Alkohol nach und krystallisiert sie aus Benzol um. Aus 100 g Cyclohexanon erhält man 6 g Krystalle. Eine weitere geringe Menge läßt sich aus den öligen Kondensationsprodukten abscheiden, indem man diese in dem gleichen Volumen Alkohol löst, mit der 3—4fachen Menge Äther verdünnt und längere Zeit stehen läßt. — Verwendet man als Kondensationsmittel äthylalkoholische Schwefelsäure von gleicher Konzentration, so erhält man dieselbe Verbindung, doch scheint die Ausbeute schlechter zu sein. Bei Anwendung wässeriger Schwefelsäure entstehen keine krystallinischen Ausscheidungen.

Das Dodekahydrotriphenylen schmilzt (im Rothschen Apparat) bei 232—233°. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, etwas besser in heißem, aus dem es sich umkrystallisieren läßt. Aus Benzol erhält man es in großen, derben Säulen. In einer Kohlensäure- oder Wasserstoff-Atmosphäre sublimiert es unzersetzt, beim Erhitzen an der Luft ist es unter geringer Zersetzung flüchtig. Die Analyse führte zu der einfachsten Formel C_3H_4.

0.1631 g Sbst.: 0.5386 g CO_2, 0.1451 g H_2O.
C_3H_4. Ber. C 89.93, H 10.07.
Gef. „ 90.06, „ 9.95.

Diese einfachste Formel ist indessen zu versechsfachen, wie sich aus der Molekulargewichtsbestimmung ergibt, die in Benzol nach der Siedepunktmethode ausgeführt wurde. Bei Verwendung von 15 g Benzol erhöhten den Siedepunkt:

0.1522 g Substanz um 0.11°,
0.3029 „ „ „ 0.215°,
0.4526 „ „ „ 0.319°.

$C_{18}H_{24}$. Ber. Mol.-Gew. 240. Gef. Mol.-Gew. 241, 245, 247.

Das Dodekahydrotriphenylen enthält noch einen echten Benzolring. Es wurde versucht, auch diesen nach der Methode von Sabatier und Senderens[1]) zu hydrieren, indem die Substanz mit überschüssigem Wasserstoff über erhitztes Nickel geleitet wurde. Die Temperatur betrug 450—500°. Dabei ergab sich, daß der Kohlenwasserstoff unter diesen

[1]) Compt. rend., 132, 210, 566.

Bedingungen ohne eine Spur von Verkohlung vollständig in gasförmige Produkte verwandelt wird. Die Darstellung des Perhydrotriphenylens, dem die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}$ zukommen würde, ist also auf diesem Wege nicht gelungen.

Über die Überführung des Dodekahydrotriphenylens in den aromatischen Kohlenwasserstoff Triphenylen durch Entziehung von 12 Atomen Wasserstoff siehe die auf S. 168 folgende Mitteilung.

Abbau des Dodekahydrotriphenylens zu Mellitsäure.

Obgleich die oben für das Dodekahydrotriphenylen entwickelte Konstitutionsformel bei Berücksichtigung der Bildungsweise viel Wahrscheinlichkeit besitzt, so wurde doch versucht, den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung zu erbringen. Bei Betrachtung der Formel erkennt man leicht, daß als Produkt einer energischen Oxydation Benzolhexakarbonsäure — Mellitsäure — zu erwarten ist, indem die hydrierten Benzolringe aufgespalten und zu je zwei Karboxylgruppen oxydiert werden. Der Abbau zu Mellitsäure ist durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr denn auch gelungen. Es wurde folgendermaßen verfahren: 1 g Substanz wurde im Bombenrohr mit 10 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Nach dem Aufhören der heftigen Reaktion wurde das Rohr zugeschmolzen und $^1/_2$ Stunde auf 180°, dann noch 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit mit großen, farblosen Krystallen durchsetzt. Letztere wurden abfiltriert und mit starker Salpetersäure ausgewaschen. Weitere Mengen konnten aus der Mutterlauge gewonnen werden. Diese wurde eingedampft, der Rückstand mit Chloroform ausgekocht, das darin Unlösliche mit wenig Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung nach dem Filtrieren wieder zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit den schon erwähnten Krystallen vereinigt.

Die Substanz besaß den Charakter einer organischen Säure. Sie wurde in das gut krystallisierende Ammoniumsalz übergeführt, dieses mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft. Die auf diesem Wege gereinigte Säure[1]) entsprach im Äußeren, in den Löslichkeitsverhältnissen und dem hohen Schmelzpunkt den für Mellitsäure gemachten Angaben. Die Analyse ergab ebenfalls auf Mellitsäure stimmende Werte.

0.1320 g Sbst.: 0.2024 g CO_2, 0.0215 g H_2O.
$C_{12}H_6O_{12}$. Ber. C 42.10, H 1.77.
Gef. C 41.82, H 1.82.

Zur weiteren Charakterisierung der entstandenen Mellitsäure wurde die Euchronreaktion[2]) ausgeführt. 0.05 g des aus der Säure dargestellten Ammoniumsalzes wurden zwei Stunden lang auf 160° erhitzt; das Entweichen von Wasser und Ammoniak war dabei deutlich wahrzunehmen. Das gelbliche Reaktionsprodukt wurde sodann mit wenig Wasser von 30—40° einige Zeit geschüttelt. Ein Tropfen des Filtrats, auf ein

[1]) Ann. d. Chem., 37, 264.
[2]) Ann. d. Chem., 37, 275; **66**, 54.

Stückchen Zink gebracht, rief zunächst eine prachtvoll blaue Färbung, später eine blaue, fest am Zink haftende Ausscheidung hervor. Beim Betupfen mit Ammoniak schlug die blaue Färbung in ein schönes, aber wenig beständiges Purpurrot um.

Andere Kondensationsprodukte des Cyclohexanons.

Bei der Kondensation des Cyclohexanons mit methylalkoholischer Schwefelsäure entstehen neben dem auskrystallisierenden Dodekahydrotriphenylen sehr beträchtliche Mengen anderer Kondensationsprodukte; sie sind in der von den Krystallen abgesaugten Flüssigkeit neben Schwefelsäure und Methylalkohol enthalten. Zur Entfernung des Methylalkohols wurde die Flüssigkeit zunächst mit Wasser versetzt und so lange Dampf durchgeleitet, bis der Methylalkohol abdestilliert war. Die öligen Bestandteile wurden nun isoliert, getrocknet und der Destillation unterworfen. Es wurden schließlich folgende Fraktionen erhalten:

1. Sdp. 153—155° (Cyclohexanon, sehr gering).
2. $Sdp._{15}$. 143—144° (Keton $C_{12}H_{18}O$, beträchtliche Mengen).
3. $Sdp._{14}$. 214—217° (im wesentlichen Keton $C_{18}H_{26}O$).
4. Höher siedende Kondensationsprodukte, in der Kälte ein klares, gelbes Harz bildend. Zwischen 280 und 310° gingen bei 18 mm Druck beträchtliche Mengen über.

Keton $C_{12}H_{18}O$.

Die Fraktion 2 besteht aus einem Keton $C_{12}H_{18}O$, entstanden aus zwei Molekülen Cyclohexanon durch Austritt eines Moleküls Wasser. Seine Konstitution dürfte die folgende sein:

0.1862 g Sbst: 0.5514 g CO_2, 0.1664 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$. Ber. C 80.84, H 10.18.

Gef. „ 80.76, „ 10.00.

Das Keton bildet eine ölige, ein wenig gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Es ist offenbar identisch mit dem Produkt, das Wallach[1]) durch Kondensation von Cyclohexanon mittels Natriumäthylat erhielt. Das Keton gibt in alkalischer Lösung sehr leicht ein gut krystalisierendes Oxim. Für dieses hat Wallach[1]) den Schmp. 146—148° angegeben; ich habe indessen einen scharfen Schmelzpunkt nicht beobachten können. Das Präparat begann bei 144° zu schmelzen und war bei 156° flüssig. Wurde die Temperatur einige Zeit in dieser Gegend gehalten, so sank der Schmelzpunkt immer tiefer. Es scheint also Zersetzung oder Umlagerung stattzufinden.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges., 29, 2965 (1896).

0.1348 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 756 mm),

$C_{12}H_{19}ON$. Ber. N 7.27. Gef. N 7.54.

Semikarbazidchlorhydrat gibt in alkalischer Lösung ein Semikarbazon vom Schmp. 175—177°.

0.1810 g Sbst.: 27.7 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_{21}ON_3$. Ber. N 17.90. Gef. N 17.84.

Keton $C_{18}H_{26}O$.

Die Fraktion vom Sdp. 214—217° bei 15 mm Druck bildete ein sirupartiges, gelbes Öl. Sie enthielt kleine Mengen Dodekahydrotriphenylen, dessen Siedepunkt also bei etwa derselben Temperatur liegen dürfte. Wurde die Fraktion in kaltem Alkohol gelöst, so schied sich das sehr schwer lösliche Dodekahydrotriphenylen in feinen Krystallen ab und konnte durch Filtration entfernt werden. Die Analyse des nach dieser Reinigung nochmals destillierten, gelb gefärbten Öles führte zur Formel $C_{18}H_{26}O$.

0.2221 g Sbst.: 0.6775 g CO_2, 0.1990 g H_2O. — 0.1730 g Sbst.: 0.5289 g CO_2, 0.1551 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O$. Ber. C 83.65, H 10.15.

Gef. „ 83.20, 83.38, „ 10.02, 10.03.

Der Körper ist also aus 3 Molekülen Cyclohexanon durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden. Die Konstitution dürfte, analog der des aus Aceton durch saure Kondensationsmittel entstehenden Phorons, die folgende sein:

```
        H2              O              H2
    H2 /\ = ========= /\ ========== /\ H2
      |  |           |  |          |  |
    H2 \/ H2      H2  \/ H2     H2  \/ H2
        H2              H2             H2
```

Ein Oxim oder Semikarbazon konnte bisher nicht erhalten werden. Vielleicht ist sterische Hinderung daran Schuld, daß die Karbonylgruppe so träge reagiert. Indessen ist es gelungen, den Ketoncharakter der Verbindung mit Hilfe von Aminoguanidin nachzuweisen.

1 g Aminoguanidinchlorhydrat wurde in 0.5 ccm Wasser heiß gelöst, 25 ccm Alkohol, 2 Tropfen Salzsäure von 38% und 1 g Keton zugegeben. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Hälfte des Alkohols verdampft, Wasser und Natronlauge zugefügt und die trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung schied sich bald ein weißer, voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Obgleich der Körper sich aus Alkohol krystallisiert erhalten ließ, wurde doch vorgezogen, ihn in das weit besser krystallisierende Pikrat, $C_{18}H_{26}$:N.NH.C(:NH).NH_2, $C_6H_2(NO_2)_3$.OH, überzuführen und dieses zu analysieren. Es bildet gelbe Blättchen, die gegen 203° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung im Pikrat lieferte folgende Zahlen:

0.1018 g Sbst.: 15.4 ccm N (14°, 776 mm).

$C_{25}H_{33}N_7O_7$. Ber. N 18.08. Gef. N 18.14.

---

[1] Berichte d. D. chem. Ges., 29, 2966 (1896).

Wallach[1]) gibt an, bei der Kondensation des Cyclohexanons mit Natriumäthylat neben dem Keton, $C_{12}H_{18}O$, eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, nach einiger Zeit zu einer gelben Krystallmasse erstarrende Verbindung beobachtet zu haben, die er ebenfalls als ein Keton, $C_{18}H_{26}O$ anspricht. Der von Wallach erhaltene Körper ist mit dem oben beschriebenen wahrscheinlich nicht identisch, denn dieser wurde auch bei langer Aufbewahrung nicht fest. Die Verhältnisse liegen vielleicht ähnlich wie beim Aceton, wo durch saure Kondensationsmittel Phoron, durch alkalische hingegen ein anderes Produkt, das Isophoron, entsteht.

Bei der Ausführung dieser Arbeit hat mich Hr. Dr. med. Hâncu mehrfach unterstützt.

---

68. Über Triphenylen.[1])

Von C. Mannich.

In der vorstehenden Abhandlung ist unter dem Namen Dodekahydrotriphenylen ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}$ beschrieben worden, der aus Cyclohexanon in derselben Weise entstanden ist, wie Mesitylen aus Aceton. Die Bildungsweise und der Abbau zu Mellitsäure weisen der Verbindung die folgende Konstitutionsformel (I) zu, von der man durch Entziehung von 12 Atomen Wasserstoff theoretisch zu einem rein aromatischen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$, dem Triphenylen (Formel II),

bzw.

(I) Dodekahydrotriphenylen. (II) Triphenylen.

gelangt. Dieses Triphenylen erscheint als das nächst höhere Homologe in der Reihe Benzol, Naphthalin, Phenanthren.

Die Überführung des Dodekahydrotriphenylens in Triphenylen durch Abspaltung von Wasserstoff hat sich nun auch praktisch durchführen lassen.

Es wurde zunächst versucht, die Wasserstoffentziehung in der Weise zu bewirken, daß das Dodekahydrotriphenylen im Wasserstoffstrome über Zinkstaub destilliert wurde. Man löste das braune, ziemlich zersetzt aussehende und nach Naphthalin riechende Reaktionsprodukt in Chloroform und versetzte mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, um entstandene aromatische Kohlenwasserstoffe auszufällen. Es erfolgte in der Tat eine Ausscheidung orangegelber, nadelförmiger Krystalle. Sie wurden durch

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges., 40, 159 (1907).

Kochen mit verdünnter Natronlauge zerlegt, der abgeschiedene Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt.

Erst nach häufigem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt scharf und konstant bei 196° gefunden. Die geringe Menge des so erhaltenen Körpers lieferte folgende Analysenzahlen:

0.0932 g Sbst.: 0.3238 g CO_2, 0.0431 g H_2O.

$C_{18}H_{12}$. Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. C 94.75, H 5.17.

Die bei der Zinkstaubdestillation erzielten Ausbeuten von Triphenylen ließen jedoch sehr zu wünschen übrig. Es wurde daher versucht, ein besseres Verfahren aufzufinden.

Sabatier und Senderens[1]) haben vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß Alkohole beim Leiten über erhitztes, metallisches Kupfer in Wasserstoff und Aldehyde bzw. Ketone zerlegt werden. Die daraus hergeleitete Vermutung, daß metallisches Kupfer aus dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ in ähnlicher Weise katalytisch Wasserstoff abspalten würde, hat sich bestätigt. Wenn man Dodekahydrotriphenylen in einem schwachen Kohlensäurestrom über auf 475° erhitztes Kupfer destilliert, so zerfällt es fast quantitativ in Triphenylen und Wasserstoff. Erhebliche Nebenreaktionen finden nicht statt. Die abgespaltene Wasserstoffmenge wurde stets über Natronlauge aufgefangen und gemessen. Bei folgender Versuchsanordnung erhält man annähernd die theoretische Menge Wasserstoff:

Man bringt in ein Verbrennungsrohr eine 20 cm lange Schicht grobes Kupferoxyd, wie es zur Elementaranalyse verwendet wird, und hält sie durch zwei kleine Kupferspiralen fest. Der Verbrennungsofen wird, statt der üblichen schmalen, zur Aufnahme des Rohres bestimmten Schiene, mit einer breiteren Rinne versehen, die eine dünne, gleichmäßig ausgebreitete Schicht Sand enthält. Auf die Sandschicht wird das Rohr gelegt, dicht an das Rohr ein für hohe Temperaturen eingerichtetes Thermometer, dessen Gefäß sich neben der Mitte der Kupferoxydschicht befindet. Man erhitzt nun das Kupferoxyd und leitet einen Strom von reinem Wasserstoff darüber, bis es vollständig reduziert ist. Nach dem Erkalten bringt man das Dodekahydrotriphenylen in das Rohr, füllt letzteres mit Kohlensäure, erhitzt das Kupfer auf 450—500° und sublimiert die Substanz in einem schwachen Kohlensäurestrom darüber hinweg. Der Wasserstoff wird über Natronlauge aufgefangen. Nach dieser Methode lieferten z. B. 1.15 g Dodekahydrotriphenylen 601 ccm Wasserstoff (auf Normalbedingungen umgerechnet) = 4.79 %, während 5.04 % nach der Gleichung

$$C_{18}H_{24} = C_{18}H_{12} + 12\,H$$

zu erwarten sind. Eine sichtbare Verkohlung findet während des Prozesses nicht statt. Das Kupfer bleibt ganz blank und verliert nur langsam an Wirksamkeit. Das entstandene Triphenylen setzt sich an den kälteren Teilen des Rohres als fast weißes, krystallinisches Sublimat an. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man daraus über die Hälfte von Triphenylen in annähernd reiner Form; die folgenden Krystallisationen zeigen allerdings nicht mehr gleich den richtigen Schmelzpunkt.

---

[1]) Compt. rend., 136, 921, 983.

Das Triphenylen schmilzt (im Rothschen Apparat) bei 198—198.5°. Es bildet weiße, nadelförmige Krystalle, die in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich sind. Die Lösungen fluoreszieren schwach blau. Mit Pikrinsäure gibt es eine gelbe, in Nadeln krystallisierende Verbindung. Es läßt sich leicht und ohne jede Zersetzung sublimieren. Die Analyse führt zur einfachsten Formel C_3H_2:

0.1524 g Sbst.: 0.5305 g CO_2, 0.0720 g H_2O.

C_3H_2. Ber. C 94.70, H 5.30.
Gef. C 94.94, H 5.29.

Die Molekulargewichtsbestimmung, in Benzollösung nach der ebullioskopischen Methode ausgeführt, ergab Werte, die auf das Sechsfache dieser einfachsten Formel, also auf $C_{18}H_{12}$, stimmen. Bei Verwendung von 10 g Benzol erhöhten den Siedepunkt 1. 0.0994 g Sbst. um 0.114°, 2. 0.1937 g Sbst. um 0.223°, 3. 0.2768 g Sbst. um 0.328°.

$C_{18}H_{12}$. Ber. M.-G. 228. Gef. M.-G. 1. 227, 2. 227, 3. 220.

Von dem Triphenylen sind durch Substitution der Wasserstoffatome eine große Anzahl von Derivaten zu erwarten. Bei Eintritt eines Substituenten sind theoretisch nur zwei verschiedene Produkte vorauszusehen, da von den 12 Wasserstoffatomen je 6 gleichwertig sind. Die beiden Substitutionsprodukte wird man zweckmäßig als α- und β-Verbindung unterscheiden, ähnlich wie beim Naphthalin. In der Tat entsprechen die beim Triphenylen zu erwartenden beiden Monosubstitutionsprodukte völlig den α- und β-Derivaten des Naphthalins. Bei mehreren Substituenten gestalten sich die Verhältnisse recht kompliziert; es sind dann eine große Anzahl isomerer Derivate möglich.

Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials war es bisher nicht möglich, eine größere Anzahl von Derivaten des Triphenylens herzustellen. Versucht wurde die Nitrierung und die Oxydation zu chinonartigen Verbindungen.

Oxydation des Triphenylens mit Chromsäure.

Gibt man zu einer warmen Lösung von Triphenylen in der 50fachen Menge Eisessig die doppelte Menge in Eisessig gelöster Chromsäure, so entstehen gelbgefärbte, chinonartige Verbindungen, die sich ausscheiden, wenn man den Eisessig teilweise abdestilliert. Das ausgeschiedene Produkt gibt bei mehrfachem Umkrystallisieren aus viel Eisessig oder aus siedendem Nitrobenzol hübsche, gelbbraune Krystalle, die erst über 300° schmelzen. Jedoch wurde bei der Analyse immer mehr Sauerstoff gefunden, als der Formel $C_{18}H_{10}O_2$, die dem zu erwartenden Chinon zukommen würde, entspricht. Wahrscheinlich entsteht neben diesem Chinon noch ein anderes, $C_{18}H_8O_4$, bei dem an zwei Benzolringen Chinonbildung eingetreten ist. Die Analysenzahlen lagen etwa in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten Werten.

Nitrierung des Triphenylens.

Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Triphenylen entstehen mehrere Nitrokörper, von denen ein Trinitroderivat in reinem

Zustande isoliert werden konnte. Über die Stellung der drei Nitrogruppen kann vorläufig nichts ausgesagt werden. Die Darstellung war die folgende:

1 g Triphenylen wurde in 5 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen und das Gemisch eine Stunde gelinde erwärmt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, zunächst mit rauchender, dann mit allmählich schwächer werdender Salpetersäure, schließlich mit Wasser ausgewaschen. Im Filtrat befinden sich andere Nitrokörper, die in rauchender Salpetersäure löslich sind und durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Der ausgewaschene, schwach gelb gefärbte Körper ist in den bekannten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Er wurde zweimal aus etwa der hundertfachen Menge siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bildete dann schwach gelbe, sehr feine Nadeln, die gegen 350° sich zu bräunen anfingen, ohne jedoch zu schmelzen. Ausbeute $^1/_4$ des angewandten Triphenylens. Die Analyse führte zu Zahlen, die auf ein Trinitroderivat, $C_{18}H_9(NO_2)_3$, stimmen.

0.1056 g Sbst.: 0.2293 g CO_2, 0.0236 g H_2O. — 0.1237 g Sbst.: 12.4 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{18}H_9O_6N_3$. Ber. C 59.47, H 2.50, N 11.60.
Gef. C 59.22, H 2.50, N 11.98.

Abbau des Triphenylens zu Mellitsäure:

Da die Spaltung des seiner Konstitution nach bekannten Dodekahydrotriphenylens in Wasserstoff und Triphenylen recht glatt verläuft, so war die Konstitution des letzteren von vornherein kaum fraglich. Zur Sicherheit wurde indessen die Oxydation zu Mellitsäure durchgeführt. Der Prozeß verlief schwieriger als beim Dodekahydrotriphenylen, ebenso waren die Ausbeuten an Mellitsäure schlechter.

Es wurde folgendermaßen verfahren: 1 g Triphenylen wurde im Einschlußrohr mit 10 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Unter heftiger Reaktion ging zunächst alles in Lösung, bald jedoch schied sich ein heller, undeutlich krystallinischer Körper ab. Das Rohr wurde dann nach dem Zuschmelzen 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen befanden sich einige Krystalle (0.1 g Mellitsäure) in der Flüssigkeit. Das Filtrat von diesen gab mit Wasser eine sehr reichliche Fällung, offenbar aus Nitrokörpern bestehend, die der Oxydation widerstanden hatten. Das ausgefällte Produkt wurde deshalb getrocknet und nochmals mit 10 ccm rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr 7 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen befand sich sehr starker Druck im Rohr; 0.2 g große, weiße Krystalle hatten sich ausgeschieden, das Filtrat von diesen hinterließ beim Eindampfen nur einen geringen Rückstand.

Die Hauptmenge des Triphenylens war also bei dieser Oxydation mit rauchender Salpetersäure vollständig verbrannt worden; die erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch Äußeres, Löslichkeitsverhältnisse, die Euchronreaktion [1]) und die folgende Analyse als Mellitsäure. Die Reinigung war über das Ammonium- und Bleisalz[2]) bewirkt worden.

[1]) Ann. d. Chem., 37, 268; 66, 54.
[2]) Ann. d. Chem., 37, 264.

0.1097 g Sbst.: 0.1687 g CO_2, 0.0185 g H_2O.
$C_{12}H_6O_{12}$. Ber. C 42.10, H 1.77.
Gef. C 41.94, H 1.89.

Durch die Oxydation zu Mellitsäure sind von den 18 Kohlenstoffatomen des Triphenylens 12 festgelegt. Die an der Formel $C_{18}H_{12}$ fehlenden 6 Kohlenstoff- und 12 Wasserstoffatome lassen sich um das Kohlenstoffskelett der Mellitsäure kaum anders als in folgender Weise anordnen:

Ein Körper dieser Konstitution läßt in der Tat als Oxydationsprodukt Mellitsäure erwarten, die daraus in derselben Weise entsteht, wie Phthalsäure aus Naphthalin.

Triphenylen aus Benzol durch pyrogene Zersetzung.

Wenn man die Literatur über die bisher bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}$ durchsieht, so begegnet man dabei einem Körper, der hinsichtlich seiner Eigenschaften auffallend mit dem von mir dargestellten übereinstimmt. H. Schmidt und G. Schultz[1]), die den fraglichen Kohlenwasserstoff unter den aus Benzol bei hoher Temperatur entstehenden Produkten aufgefunden haben, machen darüber folgende Angaben: Schmp. 196°, krystallisiert in Nadeln, ist in Alkohol ziemlich löslich und gibt eine orangelbe Pikrinsäureverbindung. Sie bezeichnen den Kohlenwasserstoff mit dem Namen Triphenylen.

Bei dieser Gleichheit der Eigenschaften lag der Gedanke nahe, daß die Verbindung von Schmidt und Schultz mit der von mir aus Cyclohexanon erhaltenen identisch war. Auch theoretisch war es gar nicht unwahrscheinlich, daß ein aus Benzol nach der Gleichung

$$3\,C_6H_6 = C_{18}H_{12} + 6\,H$$

entstandener Körper eine Konstitution bezitzen würde, wie sie oben entwickelt worden ist. Ich habe mir daher die Mühe genommen, die ganze Arbeit von Schmidt und Schultz zu wiederholen.

Es wurden Benzoldämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, bis die Menge der dabei entstehenden festen Reaktionsprodukte 800 g betrug. Die Aufarbeitung geschah durch fraktionierte Destillation nach den von Schmidt und Schultz gemachten Angaben, die sich als recht zuverlässig erwiesen. In der Hauptsache wurde Diphenyl

[1]) Ann. d. Chem., 203, 135.

erhalten, daneben in den hochsiedenden Fraktionen zwei Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{14}$, p-Diphenyl-benzol und m-Diphenyl-benzol (Isodiphenylbenzol). Nach dem Auskrystallisieren der beiden letzteren enthielten die alkoholischen Mutterlaugen neben anderen Produkten einen Körper, der mit Pikrinsäure eine schwer lösliche Verbindung gab. Diese Pikrinsäureverbindung lieferte beim Zerlegen durch Kochen mit verdünnter Natronlauge das Triphenylen von Schmidt und Schultz.

Die Ausbeuten waren indessen recht gering; auch Schmidt und Schultz geben an, daß die von ihnen gewonnenen Mengen nicht ausreichten, um eine Untersuchung vorzunehmen. Zudem ist der durch Zerlegen der Pikrinsäureverbindung erhaltene Kohlenwasserstoff noch nicht rein, so daß er erst öfters aus Benzol umkrystallisiert werden muß. Dabei haftet hartnäckig eine Spur Pikrinsäure an, so daß man ein weißes Produkt erst dann erhält, wenn man den Kohlenwasserstoff der Sublimation unterwirft. Die Ausbeute an fast reinem Material betrug ziemlich zwei Gramm, doch war die tatsächlich im Rohprodukt enthaltene Menge sicher beträchtlich größer.

Der Körper entsprach genau den von Schmidt und Schultz gemachten Angaben. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1218 g Sbst.: 0.4218 g CO_2, 0.0588 g H_2O.

$C_{18}H_{12}$. Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. C 94.44, H 5.40.

Dieser aus Benzol unter dem Einfluß hoher Temperatur entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich nun in allen Stücken identisch mit dem aus Cyclohexanon erhaltenen Körper $C_{18}H_{12}$. Äußeres, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben; beim Vermischen beider Substanzen sinkt der Schmelzpunkt nicht; übersättigte Lösungen, die man mit beiden Präparaten leicht erhält, krystallisieren sofort, wenn man eine Spur der jeweils auf dem anderen Wege dargestellten Substanz zufügt.

Außerdem ließ sich das aus Benzol gewonnene Triphenylen in das gleiche Trinitroprodukt verwandeln, wie es der synthetisch aus Cyclohexanon erhaltene Kohlenwasserstoff geliefert hatte. Die Darstellungsweise war die nämliche, wie sie oben bereits beschrieben wurde. Das aus Nitrobenzol umkrystallisierte, feine, ganz schwach gelbe Nadeln bildende Nitroderivat fing an, sich gegen 335° zu zersetzen, und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1055 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{18}H_9O_6N_3$. Ber. N 11.60. Gef. N 11.53.

Da somit die beiden, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch sind, so konnte der Name Triphenylen, der zunächst für den aus Benzol enstandenen Körper bestimmt war, auf die aus Cyclohexanon erhaltene Verbindung übertragen werden. Andrerseits gilt die für den aus Cyclohexanon erhaltenen Körper aufgestellte Konstitutionsformel auch für das Triphenylen von Schmidt und Schultz.

Für mehrfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich Herrn Dr. med. Hâncu zu Dank verpflichtet.

69. Über die Kondensation von Aldehyden mit Phenolkarbonsäuren. [1])

Von E. Höst-Madsen aus Kopenhagen.

Über die Kondensation von Aldehyden mit Phenolen und Phenolkarbonsäuren liegt bereits eine große Zahl Arbeiten verschiedener Autoren vor. Schon im Jahre 1872 hatte A. Baeyer[2]) die Beobachtung gemacht, daß Bittermandelöl sich mit Pyrogallol verbindet. Diese Beobachtung war die Veranlassung, daß er auch andere Aldehyde in ihrer Einwirkung nicht nur auf verschiedene Phenole, sondern auch auf Phenolkarbonsäuren und selbst auf Kohlenwasserstoffe studierte. Mit Ausnahme der letzteren deutete Baeyer die Reaktion in der Weise, daß 2 Moleküle der aromatischen Aldehyde mit 2 Molekülen der Phenole bzw. der Phenolkarbonsäuren unter Austritt von 1 Molekül Wasser reagieren.

Im Anschluß an die Arbeiten Baeyers und vielfach durch ihn veranlaßt und in seinem Laboratorium ausgeführt, erschienen in den folgenden Jahren eine große Zahl diesen Gegenstand betreffender Publikationen. Es sei hier in erster Linie an die „Untersuchungen über die synthetische Darstellung von aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung“ aus dem Chemischen Institut Straßburg erinnert. Zeidler[3]) arbeitete über die Einwirkung von Chloral auf Brom- und Chlorbenzol, Weiler[4]) von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl, Baeyer[5]) untersuchte die Einwirkung von Aldehyd auf Benzol, O. Fischer[6]) die des Chlorals und Aldehyds auf Toluol, Jäger[7]) arbeitete über die Einwirkung von Chloral auf Thymol, ter Meer[8]) über die Kondensation von Phenol mit Aldehyden.

Aus diesen und den Versuchen anderer Autoren ließ sich folgern, daß in der Regel von den Aldehyden der Fettreihe je 1 Molekül und von den Aldehyden der aromatischen Reihe je 2 Moleküle mit 2 Molekülen der Phenole unter Austritt von 1 Molekül H_2O sich verbinden. Bestätigt wurde diese Annahme auch u. a. durch Caro[9]), Geigy[10]), Kahl[11]), welche Methylendiresorcin und Methylendipyrogallol, Äthylendiresorcylsäure und Methylendisalizylsäure darstellten. In dieses Gebiet fallende Arbeiten sind auch die von Etti[12]), Michael und Ryder[13]), W. Trzciński.[14]) Von den genannten Autoren wendet sich Michael

---

[1]) S. Arch. Pharm., 1907, Nr. 1.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges., V, 25, 280, 1096 (1872).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges., VII, 1180 (1874).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges., VII, 1181 (1874).
[5]) Ber. d. D. chem. Ges., VII, 1190 (1874).
[6]) Ber. d. D. chem. Ges., VII, 1191 (1874).
[7]) Ber. d. D. chem. Ges., VII, 1197 (1874).
[8]) Ber. d. D. chem. Ges., VII, 1200 (1874).
[9]) Ber. d. D. chem. Ges., 25, 939, (1892).
[10]) D. R.-P. 49970.
[11]) Ber. d. D. chem. Ges., 31, 148 (1898).
[12]) Mnth. d. Chem., 3, 638.
[13]) Amer. Chem. Journ., 5, 338.
[14]) Ber. d. D. chem. Ges., 16, 2838 (1883).

gegen die Allgemeingültigkeit der Regel. Er erhielt als Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit Phenol, Resorcin u. a. Körper offenbar komplizierter Natur und schließt aus seinen Versuchen, daß aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd, mit Phenolen in der Weise reagieren, daß 2 Moleküle Aldehyd sich mit 2 Molekülen Phenol unter Austritt von 2 Molekülen Wasser binden. Russanow[1]) hingegen erhält aus Benzaldehyd und Phenol bzw. Thymol Triphenylmethanderivate. Andere Autoren weisen darauf hin, daß sich gleichzeitig mehrere, unter sich verschiedene Produkte bilden, wie von Möhlau und Koch[2]) bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Resorcin beobachtet worden ist.

Wenn schon bei der Einwirkung von Aldehyden auf Phenole nicht eindeutig sich die Reaktionen vollziehen, so läßt sich erwarten, daß bei Anwendung von Phenolkarbonsäuren an Stelle der Phenole weitere Komplikationen eintreten werden. Diese Annahme hat eine Bestätigung gefunden durch die Untersuchungen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure, worüber Baeyer[3]) und Kleeberg[4]), Caro[5]), Möhlau[6]) und Kahl[5]) gearbeitet haben. Letztere konnten das Auftreten vier verschiedener Verbindungen feststellen, zweier krystallisierter und zweier amorpher.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. Thoms habe ich in dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Phenolkarbonsäuren begonnen und zunächst von den letzteren die Salizylsäure in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. In dem folgenden möchte ich meine Erfahrungen, die ich bei der Einwirkung von Formaldehyd und Benzaldehyd auf Salizylsäure gewonnen habe, mitteilen.

A. Einwirkung von Formaldehyd auf Salizylsäure.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Salizylsäure konnte Kahl[7]) zu einem krystallisierten Produkt nicht gelangen. Auch die für die entstandene Verbindung, die Methylendisalizylsäure, angegebenen elementaranalytischen Werte stimmen nicht sonderlich gut. Es wurden 0.4% Kohlenstoff zu wenig gefunden. Die Methylendikresotinsäure dagegen ließ sich krystallisiert gewinnen.

Ich stellte die Methylendisalizylsäure wie folgt dar: 20 g Salizylsäure wurden mit 500 g Wasser, 80 g Salzsäure (38% HCl enthaltend) und 15 g Formaldehydlösung (40% Formaldehyd enthaltend) 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht, um die noch vorhandene Salizylsäure zu entfernen. Wird das so erhaltene Pro-

---

1) Ber. d. D. chem. Ges., 22, 1943 (1889).
2) Ber. d. D. chem. Ges., 27, 2891 (1894).
3) Ber. d. D. chem. Ges., 5, 1096 (1872).
4) Ann. Chem. Pharm., 263, 285.
5) Ber. d. D. chem. Ges., 25, 946 (1892).
6) Ber. d. D. chem. Ges., 31, 259 (1898).
7) D. R.-P. 49 970.

dukt in einem Gemisch von Aceton und Benzol gelöst, so hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung ein amorpher Körper, der weder aus Alkohol noch aus anderen Lösungsmitteln sich krystallisiert erhalten läßt, wie auch Kahl es beschrieben hat. Kocht man hingegen das Produkt mit Wasser, worin es sehr schwierig, aber fast vollständig löslich ist, so scheiden sich beim Abkühlen der Flüssigkeit feine Nadeln ab. Löst man diese in einem Gemisch von Aceton und Benzol, so erhält man den Körper beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Form wetzsteinförmiger Krystalle.

0.1692 g Substanz: 0.3878 g CO_2 und 0.0659 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_6$:
C: 62.48	62.51%
H: 4.20	4.36%

Der Schmelzpunkt dieser krystallisierten Methylendisalizylsäure liegt bei 243—244°. Sie ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, in Wasser, Chloroform und Benzol schwer löslich. Sie bildet ein unlösliches Kalksalz.

In einem Glasrohre im Metallbade erhitzt, beginnt die Säure bei 180° Kohlensäure abzuspalten und färbt sich dabei rot. Bei weiterem Erhitzen bis auf 310° entsteht ein phenolartiger Geruch und im Glasrohre verbleibt ein in Alkali und den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslicher Körper.

B. Einwirkung von Benzaldehyd auf Salizylsäure.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein krystallisierendes Kondensationsprodukt zwischen Benzaldehyd und Salizylsäure zu erhalten, erwies sich endlich der folgende Weg als gangbar.

30 g Benzaldehyd wurden in Eis gestellt und mit Salzsäuregas gesättigt. Das Gemisch färbte sich alsbald gelblich-braun. Durch einen mit langem Rohre versehenen Trichter wird es in ein Bombenrohr, das mit 10 g Salizylsäure beschickt ist, gefüllt. Das zugeschmolzene Rohr wird 3 Stunden lang bei 160° im Schießofen gehalten. Nach dieser Zeit hat sich der Rohrinhalt in eine zähe, klare, rotbraune Flüssigkeit verwandelt. Sie wird in Äther gelöst und zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Von dem ätherischen Filtrat wird der Äther abgedampft; es bleibt ein rotbraunes, halbflüssiges, zähes Harz zurück, das in Chloroform und Benzol vollkommen löslich ist. Beim längeren Liegen an der Luft oder nach dem Kochen mit Wasser hat sich eine Änderung des Harzkörpers vollzogen, denn beim nunmehrigen Auskochen desselben mit Chloroform bleibt ein weißes, krystallinisches Pulver zurück. Es wird mehrmals mit Chloroform ausgezogen und schließlich aus 20%igem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an krystallisierender Verbindung ist eine sehr mäßige; es wurden nur 2 g davon erhalten.

Die nachfolgende Untersuchung des krystallisierenden Körpers erwies diesen als ein Triphenylmethanderivat, und zwar als eine 4-4'Dioxy-Triphenylmethan-3-3' Dikarbonsäure, kurz zu bezeichnen als eine Phenylmethandisalizylsäure. Ihre Konstitution ist demnach die folgende:

HOOC COOH

HO C OH

H

1.	0.1661 g Substanz:	0·4214 g CO_2	und	0.0682 g H_2O.
2.	0.1782 „ „	0.4535 „ „	„	0.0698 „ „
3.	0.1699 „ „	0.4294 „ „	„	0.0645 „ „
4.	0.0687 „ „	0.1749 „ „	„	0.0274 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{21}H_{16}O_6$
C	69.19	69.41	69.52	69.43	69.20%
H	4.60	4.39	4.26	4.47	4.43%

Phenylmethandisalizylsäure bildet farblose, säulenförmige Krystalle; sie löst sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch verdünnte Mineralsäure wieder gefällt. In Alkohol, Äther, Aceton ist Phenylmethandisalizylsäure leicht löslich, in Wasser, Chloroform, Benzol, Petroläther unlöslich bzw. schwer löslich. Das Calciumsalz ist in Wasser unlöslich. Mit Ferrichlorid entsteht eine ähnlich blauviolette Färbung wie bei der Methylendisalizylsäure. Nach Nickel kann man hieraus schließen, daß die Substitution von Wasserstoffatomen in den Molekülen der Salizylsäure in Parastellung zu den Hydroxylgruppen stattgefunden hat.

Das Vorhandensein der zwei Hydroxylgruppen wurde durch die Darstellung einer Acetylverbindung erbracht. Dies gelang indes erst nach der Vornahme verschiedener Versuche. Zwar war es leicht, eine Reaktion bei Verwendung von Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat herbeizuführen, das Reaktionsprodukt fiel jedoch schmierig aus, und ein geeignetes Krystallisationsmittel war nicht auffindbar. Wahrscheinlich hatte das Essigsäureanhydrid eine weitergehende Einwirkung zur Folge gehabt und zum Teil eine intramolekulare Anhydridbildung herbeigeführt. Ebensowenig gelang es, bei der Verwendung von Eisessig das gewünschte Resultat zu erreichen. Bei diesen Versuchen färbte sich die Lösung sofort rot. Bei einem Versuch, in der Kälte mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumkarbonat[1]) schien keine Einwirkung stattgefunden zu haben. Ein gutes Resultat wurde aber nach dem von Weidel und Wenzel[2]) angegebenen Verfahren erreicht.

Hiernach wurden 3 g Phenylmethandisalizylsäure in eine kochende Lösung von 0.6 g Natriumacetat in 60 g Essigsäureanhydrid gegeben.

Nach drei Minuten weiterem Kochen wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es schied sich ein farbloses Öl ab, das nach zwei

[1]) Claisen, Ber. d. D. chem. Ges., 27, 3182 (1894).
[2]) Monatsh. f. Chem., 21, 67.

Tagen vollkommen erstarrt war. Aus 20%igem Alkohol krystallisierte es in Rhomben.

Zur Analyse wurde die Acetylverbindung durch Austrocknen bei 15 mm Druck und 40—60° vorbereitet.

1. 0.1415 g Substanz: 0.3330 g CO_2 und 0.0632 g H_2O.
2. 0.1599 „ „ 0.3749 „ „ „ 0.0727 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{25}H_{20}O_8 + H_2O$:
C	64.18	63.95	64.35%
H	5.01	5.09	4.76%

Zur Neutralisation in methylalkoholischer Lösung gebrauchten 0.11795 g 5.17 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge = 0.02900887 g KOH, entsprechend für 1 g = 0.2458 g KOH.

1 g des Diacetylderivates $C_{25}H_{22}O_9$ bedarf 0.2407 g KOH zur Neutralisation.

Die Substanz wurde kalt verseift durch 24stündiges Stehen mit gleichen Teilen Methylalkohol und wässeriger $\frac{n}{10}$ Lauge und der Überschuß der letzteren mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure zurücktitriert.

Zur Neutralisation gebrauchten nach der Verseifung insgesamt:

0.1915 g Substanz 16.53 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge = 0.09274983, entsprechend für 1 g = 0.4843 g KOH;

0.2349 g Substanz 20.29 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge = 0.11384719, entsprechend für 1 g = 0.4846 g KOH.

1 g des Diacetylderivates $C_{25}H_{22}O_9$ bedarf bei Berücksichtigung der Abspaltung der Acetylgruppen 0.4814 g KOH zur Neutralisation.

Das Diacetylderivat der Phenylmethandisalizylsäure schmilzt bei 124° zu einer gelben, zähen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen in ein rotes Harz übergeht. Die Zersetzung beginnt übrigens schon ohne vorhergehendes Schmelzen bei 101°.

Wird die Phenylmethandisalizylsäure im Metallbad erhitzt, so findet bei 130—150° eine Kohlendioxydabspaltung statt; gleichzeitig färbt sich der Körper rot. Bei 242—245° schmilzt dieser zu einer roten Flüssigkeit, die bei ca. 320° teilweise als ein roter Teer sublimiert, der mit Alkali sich violett färbt.

Der gleiche Versuch wurde im Vakuum wiederholt. Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Metallbad. Der Druck war 17 mm. Bei 130—150° färbte die Substanz sich gelb, wurde dann während 2 Stunden bei 185° gehalten und schließlich auf 275° erhitzt. Hierbei sublimieren weiße Nadeln, die sich durch Schmelzpunkt und Eisenchloridreaktion als mit Salizylsäure identisch erwiesen.

Die Oxydationsversuche der Phenylmethandisalizylsäure nach dem von Caro und Liebermann[1]) angegebenen Verfahren führten bisher noch nicht zur Isolierung eines eventuellen Aurins. Diese Versuche, sowie solche von Kondensationen anderer Aldehyde mit Phenolkarbonsäuren, werden fortgesetzt.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges., 25, 941 (1892).

IV. Chemisch-Pharmakognostische Arbeiten.

70. Über die Fällbarkeit und quantitative Bestimmung von Alkaloiden mit Hilfe von Kaliumwismutjodidlösung.[1]

Von D. Jonescu-Bukarest.

In zwei Arbeiten[2]) hat Thoms den Beweis erbracht, daß die Kaliumwismutjodidlösung nicht nur ein empfindliches Reagens für organische Basen ist, sondern in einigen Fällen auch ein brauchbares Mittel zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden. Bei den Pflanzenbasen Cholin und Betaïn hatte E. Jahns[3]) schon die Erfahrung gemacht, daß die Zersetzlichkeit der mit Kaliumwismutjodid erhaltenen Niederschläge nicht so groß ist, wie früher von Dragendorff angenommen, sondern daß sich die Basen sogar quantitativ aus den Auszügen ausscheiden lassen.

Es kommt aber in Frage, nach welcher Vorschrift das Reagens hergestellt ist, und Kraus[4]) hat eine Vorschrift angegeben, die auch von Thoms angenommen und bei seinen Arbeiten angewendet wurde. — So konnte Thoms eine Methode ausarbeiten (loc. cit. 2), nach welcher sich die Alkaloide des Belladonnaextraktes mit hinreichender Genauigkeit quantitativ bestimmen lassen.

Er führte einige Beispiele an, aus welchen hervorging, daß in schwefelsauren Lösungen von genau bekanntem Gehalt an Atropin, Hyoscyamin bis zu 97.14 %, bzw. 98.8 und 97 % der Alkaloide wieder gefunden wurden. In der zweiten Arbeit (loc. cit. 3) ist durch die Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung der Beweis erbracht, daß Atropin und Strychnin nach der Fällung mit Kaliumwismutjodid und Zerlegung des Niederschlages mit Alkali in unzersetzter Form wieder erhalten werden können.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Thoms habe ich zu prüfen unternommen, ob die Methode auch für andere Alkaloide und Basen angewendet werden kann. Zu diesem Zwecke habe ich Chinin, Koffeïn und Antipyrin untersucht.

Die Fällung der Alkaloide wird bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure mit dem Reagens bewirkt.

---

[1]) Vgl. Ber. d. D. Pharm. Ges., 1906, S. 130.

[2]) Ber. d. D. Pharm. Ges., 1903, S. 240 und Arbeiten aus dem Pharm. Institut d. Universität Berlin, Bd. I, S. 131 u. Ber. d. D. Pharm. Ges., 1905, Heft 3.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges., 18, 2518: 21, 3404; 29, 2065.

[4]) Ann. Chem., 210, 310 (1882).

Chinin.

Reines wasserfreies Chinin wurde durch Auflösen des Chininsulfates in 10%iger Schwefelsäure, Neutralisierung durch 15%ige Kalilauge und Ausschüttelung mit Äther erzielt. Der Schmelzpunkt des Verdunstungsrückstandes war nach dem Trocknen 173°.

2 g Chinin wurden in 50 g angesäuertem Wasser (10% Schwefelsäure) gelöst und dann mit Kaliumwismutjodid gefällt. — Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag durch ein Saugfilter abfiltriert und mit 5%iger Schwefelsäure gut ausgewaschen. Niederschlag samt Filter wurden noch feucht in einen 200 ccm fassenden, mit weiter Halsöffnung und Glasstöpsel versehenen Schüttelzylinder gegeben und mit einer Mischung von 20 g kristallisiertem Natriumkarbonat und 46 ccm 10%iger Natronlauge, die im Mörser innig verrieben waren, versetzt.

Die intensiv gelbrote Farbe des Niederschlages geht allmählich nach kräftigem Durchschütteln in Weiß über.

Alsdann gibt man 50 ccm Äther hinzu und schüttelt den Glaszylinder eine halbe Stunde lang kräftig in kurzen Schlägen in senkrechter Richtung durch. Da der Äther noch schwach gelb gefärbt war, wurde er mit 20 ccm 10%iger Natronlauge entfärbt und durch einen Scheidetrichter von dem Alkali getrennt.

Der Äther wurde auf einem Wasserbade verdampft und der Rückstand untersucht. Er schmolz nach dem Trocknen bei 172°.

Die Elementaranalyse ergab:

0.1624 g Substanz lieferten 0.4401 g CO_2 und 0.1092 g H_2O
0.1466 „ „ „ 10.8 ccm N bei 16° und 774 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$		Gefunden I.	II.
C	74.1	73.91	
H	7.4	7.53	
N	8.69		8.86

Für die quantitative Bestimmung wurden in derselben Weise 2 g Chinin mit Kaliumwismutjodid behandelt und nach Zerlegung des Niederschlages die alkalische Lösung mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach der Trennung der ätherischen Alkaloidlösung von dem Rest der Flüssigkeit wurden 25 ccm Äther, entsprechend 1 g Chinin, pipettiert und in einer tarierten Glasschale verdunstet. Es ergab sich, daß aus 1 g Chinin 0.9405 wiedergefunden werden konnten.

Koffeïn.

In der vorstehend beschriebenen Weise gelangte zur Prüfung Koffeïn, jedoch mit dem Unterschied, daß, nachdem der Kaliumwismutjodidniederschlag mit Alkali zerlegt wurde, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Chloroform das Koffeïn aufgenommen wurde. Nach Verdunstung des Chloroforms bleibt Koffeïn in langen, konzentrischen Nadeln zurück, vom Schmelzpunkte 231°.

0.1538 g Substanz lieferten 0.2798 g CO_2 und 0.0717 g H_2O
0.1327 „ „ „ 32.3 ccm N bei 15° und 764 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{18}H_{10}N_4O_2$	Gefunden I.	II.
C 49.5	49.62	
H 5.1	5.22	
N 28.9		29.00

Nach Verdampfen einer zweiten koffeïnhaltigen Chloroformlösung entsprechend 1 g findet man 0.9546 g Substanz zurück.

Antipyrin.

2 g Antipyrin wurden in 10%iger Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumwismutjodid gefällt und der Niederschlag samt Filter noch feucht, nach Abwaschen mit schwach angesäuertem Wasser, im Schüttelzylinder mit Alkali zerlegt.

Der Antipyrinniederschlag läßt sich etwas schwerer als Chinin und Koffeïn zerlegen. Man muß eine Stunde lang kräftig durchschütteln. Es wurden hierbei 20 g Natriumkarbonat und 60 ccm 10%ige Natronlauge verbraucht. Aus der alkalischen Lösung wurde Antipyrin mit Chloroform aufgenommen, das Chloroform abgedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 112.5°.

0.1739 g Substanz lieferten 0.4446 g CO_2 und 0.09702 g H_2O
0.1594 „ „ „ 20.9 ccm N bei 18° und 746 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.
C 70.2	70.13	
H 6.4	6.29	
N 14.9		15.10

Die Chloroformlösung, 1 g Antipyrin entsprechend, hinterließ nach Verdampfen einen Rückstand, welcher 0.9273 betrug.

Aus den obigen Untersuchungen geht hervor, daß außer Atropin und Strychnin auch Chinin, Koffeïn und Antipyrin nach der von Thoms angegebenen Methode aus ihren mit Kaliumwismutjodid bewirkten Fällungen in unveränderter Form erhalten werden können, und daß ihre quantitative Bestimmung mit hinreichender Genauigkeit erfolgt.

---

71. Über das Myrrhenöl.[1])

Von Kurt Lewinsohn.

Das destillierte Myrrhenöl war bereits Walter Ryff (1545), Valerius Cordus (1540) und Konrad Gesner (1555) bekannt. Beobachtungen

[1]) Vgl. Arch. d. Pharm., 244, 412 (1906).

über die Gewinnungsweise und Ausbeuten des Öles machten im 18. und 19. Jahrhundert Fr. Hoffmann, Kaspar Neumann, J. R. Spielmann, Thielebein, Braconnot, Pelletier und Rudolf Brandes.[1]) Das Öl wurde in stark wechselnder Ausbeute erhalten, und zwar in Schwankungen von 2.5—10%. Welche Umstände hierbei in Frage kommen, soll weiter unten erörtert werden.

Von den Bestandteilen des ätherischen Öles der Herabol-Myrrhe ist bisher keiner isoliert und erkannt worden, und die wenigen Autoren, die sich mit der Untersuchung des Herabol-Myrrhenöls befaßt haben, beschränken sich darauf, die physikalischen Eigenschaften zu beschreiben und stimmen in ihren Angaben durchaus nicht überein. Die mannigfachen Abweichungen bei der Beobachtung der physikalischen Konstanten sind nach Gildemeister und Hoffmann „vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei der Darstellung im kleinen die schweren Anteile leicht im Harze verbleiben und nur das spezifisch leichtere Öl übergeht“, andererseits auch darauf, daß die Herkunft des Öles eine so verschiedene ist, und schließlich kommt auch das jeweilige Destillationsverfahren der Fabriken dabei wesentlich in Betracht.

Myrrhenöl siedet nach Köhler[2]) von 220—325°, nach Tucholka[3]) von 260—280° und hat einen Drehungswinkel von $[\alpha]_D = -67° 54'$. Gladstone[4]) fand eine Drehung von — 136°. Ruickholdt[5]) untersuchte 1845 das Myrrhenöl und fand durch die Analyse Zahlen, die annähernd auf $C_{10}H_{14}O$ stimmten. Hierdurch veranlaßt, untersuchte Flückiger[6]) 1876 das Öl auf Carvon und fand, daß dieser Körper im Myrrhenöle nicht vorhanden ist.

Es ist als Fehler bei den bisherigen Untersuchungen zu bezeichnen, daß die Autoren das Rohöl stets direkt der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen haben, ohne Rücksicht auf durch einfache Reagentien zuvor leicht abscheidbare Bestandteile genommen zu haben. Auch wurde von keinem der bisherigen Bearbeiter des Öles eine fraktionierte Destillation der Kohlenwasserstoffe über metallischem Natrium unter vermindertem Drucke versucht.

Meine Arbeiten über das Myrrhenöl, welche ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Thoms ausgeführt habe, lieferten Ergebnisse, die geeignet sind, die Zusammensetzung verschiedener Handelspräparate Myrrhenöl und eines aus Herabol-Myrrhe selbst destillierten Öles aufzudecken.

Myrrhenöl I.

Dieses von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bezogene Öl war dickflüssig, gelbbraun, roch angenehm nach Myrrhe und zugleich terpentin-

---

[1]) Vgl. F. Gildemeister u. Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. Berlin 1899, Verlag von J. Springer.

[2]) Arch. d. Pharm., 228, 291.

[3]) Arch. d. Pharm., 235, 298.

[4]) Journ. chem. Soc., 17, 1.

[5]) Arch. d. Pharm., 91, 10.

[6]) Ber. d. D. chem. Ges., 9, 471.

artig. Es siedete bei 12 mm zwischen 56° und 190° und reagierte sauer. Das spezifische Gewicht war 1.015 bei 19°. $[\alpha]_D = -40.3°$ bei 19°.

Das längere Zeit in ein Kältegemisch gestellte Öl schied ganz geringe Mengen winzig kleiner Krystalle ab, die aber zur Untersuchung nicht ausreichten.

1. 0.1500 g Substanz: 0.4560 g CO_2 und 0.1296 g H_2O.
2. 0.2005 „ „ 0.6072 „ „ „ 0.1685 „ „

	1.	2.
C	82.9	82.63 %
H	9.6	9.33 %

Aus dem hohen Sauerstoffgehalte konnte geschlossen werden, daß außer Terpenen noch andere Körper vorhanden sein müssen, an deren Isolierung mir vor allem lag. Ich stellte infolgedessen mit einer geringen Menge des Öles einige Versuche an, und auf Grund der hierbei gemachten Beobachtungen behandelte ich dann die Gesamtmenge wie folgt:

Der Aldehyd.

300 g Myrrhenöl wurden mit dem doppelten Volumen Äther versetzt und im Scheidetrichter mit einer der Gesamtlösung gleichen Menge konzentrierter Natriumbisulfitlösung acht Tage lang unter Lichtabschluß und möglichster Vermeidung von Luftzutritt vorsichtig geschüttelt. Unmittelbar beim Zusatze der Natriumbisulfitlösung bemerkte ich das Ausfallen von krystallisierenden Flocken, die sich reichlich vermehrten. Sie wurden gesammelt, mit Natronlauge zerlegt und das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdampfen ein aromatisch riechendes, gelbbraunes, zähflüssiges Öl von stark reduzierender Wirkung hinterließ.

Ich vermutete in diesem Körper einen Aldehyd.

1. 0.1774 g Substanz: 0.3515 g CO_2 und 0.9510 g H_2O.
2. 0.2255 „ „ 0.6701 „ „ „ 0.1702 „ „

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:
C	81.65	81.22	81.08 %
H	8.9	8.41	8.11 %

Bei 12 mm Druck siedete der Körper bei 116°, ohne sich zu zersetzen.

Zusammensetzung und Verhalten des Körpers machen die Annahme wahrscheinlich, daß es sich hier um Cuminaldehyd oder Cuminol von der Formel $C_{10}H_{12}O$ handelt. Daß dieser Aldehyd tatsächlich vorliegt, konnte durch Darstellung seines Oxydationsproduktes, der Cuminsäure, sowie durch die Untersuchung seines Oxims und Semikarbazons sichergestellt werden.

Oxydation des Aldehyds.

1 g Aldehyd schüttelte ich mit einer Lösung von 0.8 g Kaliumpermanganat in 200 g Wasser, bis die Färbung des Permanganats völlig verschwunden war. Gleichzeitig verschwand auch der starke Geruch des Aldehyds. Die vom Manganschlamme abfiltrierte Flüssigkeit säuerte ich mit Schwefelsäure an, es entstand ein weißlicher, reichlicher Niederschlag,

den ich mit Äther aufnahm. Nach dem teilweisen Verdunsten des letzteren krystallisierte ein Körper in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln heraus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich glänzende Krystalle, die bei 114—115° schmolzen.

Die Analyse lieferte Werte, die auf die Formel $C_{10}H_{12}O_2$ (Cuminsäure) sich beziehen lassen:

0.1510 g Substanz: 0.4041 g CO_2 und 0.1050 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:
C 72.98	73.2%
H 7.39	7.3%

Um mich davon zu überzeugen, daß der vorliegende Körper in der Tat Cuminsäure ist, isolierte ich Cuminaldehyd aus römischem Kümmelöl, unterwarf den so gewonnenen Cuminaldehyd der Oxydation mit Kaliumpermanganat und vermischte die auf solche Weise dargestellte und mehrmals für sich umkrystallisierte Cuminsäure mit der vorher erhaltenen. Der Schmelzpunkt dieser Mischung lag bei 113—114°, so daß dadurch die Identität beider Körper bewiesen war.

Das Oxim.

Zur weiteren Identifizierung des Cuminaldehyds stellte ich nach der von V. Meyer[1]) angegebenen Methode das Oxim dar mit dem Unterschiede, daß ich, da es sich um einen in Wasser unlöslichen Aldehyd handelte, in wässerig-alkolischer Lösung arbeitete. Nach dreimaligem Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol hatte dieses den Schmelzpunkt 56° und gab mit dem aus römischem Kümmelöl in analoger Weise hergestellten Aldoxim vom Schmelzpunkte 58° eine ganz unbedeutende Schmelzpunkterniedrigung, was nicht zu verwundern ist, da die Angaben über den Schmelzpunkt des Aldoxims in der Literatur Abweichungen zeigen, je nach dem Material, von dem man ausgegangen ist.

Eine Stickstoffbestimmung des Oxims lieferte folgende Werte:

0.1611 g Substanz: 11.8 ccm N bei 764 mm Barometer und 20°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$:
8.48	8.65%

Das Semikarbazon.

Zur weiteren Charakterisierung des Cuminaldehyds stellte ich ein Semikarbazon nach dem von Zelinsky[2]) ausgearbeiteten Verfahren dar. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus heißem Alkohol wurden perlmutterartig schillernde Blättchen vom Schmelzpunkt 201° erhalten.

0.1763 g Substanz: 10.8 ccm N bei 762 mm Barometer und 20°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON_3$:
N 7.01	6.83%

Ein Gemisch der Semikarbazone des Cuminaldehyds aus Myrrhenöl und aus römischem Kümmelöl wies den gleichen Schmelzpunkt auf, so daß hierdurch die Identität beider bewiesen ist.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges., 15, 2783.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges., 30, 1541.

Cuminaldehyd ist bisher nur im römischen Kümmelöl, im Öle von Cicuta virosa und neuerdings im Ceylon-Zimtöl[1]) aufgefunden worden.

Der Cuminaldehyd ist leicht veränderlich. Er wird bei Luftzutritt schnell braun und verharzt. Hieraus erklärt es sich wohl auch, daß früheren Untersuchern, welche das Myrrhenöl nicht im Vakuum destillierten, sondern bei normalem Luftdruck, die Anwesenheit des Cuminaldehyds im Myrrhenöl entgangen ist, da bei der hohen Temperatur eine Zersetzung des leicht veränderlichen Aldehyds eintrat.

Schon Gerhardt und Cahours haben gelegentlich der Untersuchung des römischen Kümmelöles die Beobachtung gemacht, daß der Cuminaldehyd sich nur bei Luftabschluß unverändert destillieren läßt und teilweise verharzt, wenn man ihn längere Zeit bei Luftzutritt im Sieden erhält.

Die Säuren.

Zur Isolierung der freien Säuren schüttelte ich die vom Aldehyd befreite und mit Wasser gewaschene ätherische Lösung des Öles mehrere Male mit 5%iger Sodalösung gut aus. Die gereinigten wässerigen Ausschüttelungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag abschied. Er wurde mit Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser gewaschen und im luftverdünnten Raume bei ganz geringer Erwärmung abdestilliert: Es hinterblieben die Säuren als ein dunkelbrauner, dickflüssiger Rückstand von etwa 3 g, d. h. 1% des Öles, der in einer Kältemischung teilweise erstarrte. Der Geruch erinnerte an Fettsäuren, hatte aber gleichzeitig ein starkes Aroma.

Flüchtige Säuren.

Den Säurerückstand schüttelte ich mit Wasser an und unterwarf ihn solange der Destillation mit Wasserdämpfen, bis die zuletzt übergehenden Anteile keine saure Reaktion mehr zeigten. Das Destillat wurde mit Sodalösung genau neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Das zurückbleibende Natriumsalz wurde mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und eingedampft. Der hinterbleibende Rückstand wurde in 50 g Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Es entstand ein weißer, bald grau werdender flockiger, käsiger Niederschlag, der sich zusammenballte und am Boden festsetzte. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und im Vakuumexsikkator unter Lichtabschluß getrocknet. Er betrug etwa 1.2 g und bildete trocken ein amorphes Pulver.

Um die Säure näher zu charakterisieren, nahm ich eine Silberbestimmung vor, die folgende Resultate gab:

1. 0.1754 g Substanz: 0.1104 g Ag, d. s. 62.99 % Ag.
2. 0.1912 „ „ 0.1200 „ „ „ „ 62.76 % „

Essigsaures Silber enthält 64.67% Ag, propionsaures Silber 59.66% Ag, buttersaures Silber 55.37% Ag.

---

[1]) Journ. pr. Chem., 66, 55.

Es läßt sich aus den erhaltenen Zahlen kein sicherer Schluß auf die Art der vorliegenden Säure ziehen. Es ist wahrscheinlich, daß hier ein Gemisch verschiedener Säuren vorliegt. Ich kochte daher, um eine etwaige Trennung der Säuren vorzunehmen, den Körper mit Wasser, worin er sich bis auf einen kleinen Rückstand löste. Das Filtrat dunstete ich ein und erhielt beim Erkalten kleine, silberglänzende Krystalle, die schnell abgesaugt und im Vakuumexsikkator bei Lichtabschluß getrocknet wurden.

1. 0.1111 g Substanz: 0.0719 g Ag, d. h. 64.71 % Ag.
2. 0.1511 „ „ 0.0981 „ „ „ „ 64.92 % „

Berechnet für CH_3COOAg : 64,67 % Ag. Beim Übergießen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure machte sich bei gelindem Erwärmen der charakteristische Geruch nach Essigsäure bemerkbar. Die übriggebliebene Menge des Silbersalzes war so gering, daß eine C- und H-Bestimmung sich nicht mehr ermöglichen ließ. Mit Sicherheit konnte nur erwiesen werden, daß die isolierte Säure des Myrrhenöles mit Essigsäure identisch ist, und zwar wurden 0.143 % freie Essigsäure aufgefunden.

Nicht flüchtige Säuren.

Der bei der Destillation mit Wasserdämpfen verbliebene Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Bindung der Säuren mit einer 2 %igen Ammoniaklösung ausgeschüttelt.

Die gelbbraune Lösung wurde durch vorsichtiges Erhitzen und anhaltendes Durchleiten eines Luftstromes von Ammoniak befreit und mit Bleiacetatlösung versetzt. Es entstand ein hellbrauner Niederschlag, welcher abgesaugt und bei gelinder Wärme getrocknet wurde. Es hinterblieben 3.2 g Bleisalz als gelbbraunes, staubiges Pulver.

Trennung der gesättigten und ungesättigten Säuren.

Die Bleisalze werden mit etwa 125 ccm wasserfreiem Äther einige Tage lang digeriert, das im Äther ungelöst gebliebene Bleisalz abfiltriert, mehrere Male mit Äther nachgewaschen und mit 25 %iger Salzsäure 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Die so isolierte Säure wurde als gelblicher, krystallinischer Rückstand erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Alkohol weiße, glänzende, schuppige Blättchen lieferte, die bei 62° schmolzen.

0.2221 g Substanz: 0.6083 g CO_2 und 0.2521 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$.
C 74.69	74.93 %
H 12.61	12.58 %

Ein Gemisch der aus Myrrhenöl isolierten Säure mit **Palmitinsäure** zeigte keine Depression des Schmelzpunktes, so daß dadurch die Identität beider bewiesen war.

Die ungesättigte Säure.

Das in Äther unlösliche Bleisalz wurde mit Salzsäure zerlegt und die ätherische Lösung der in Freiheit gesetzten Säure verdunstet. Es hinterblieb ein geringfügiger, klebriger, dicker, gelber, moschusartig riechender Rückstand, den weiter zu verarbeiten die geringe Menge nicht zuließ. Nur soviel konnte festgestellt werden, daß Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte stark reduziert wurde.

Die Phenole.

Die von Aldehyd und den Säuren befreite ätherische Lösung des Öles wurde mehrere Male mit destilliertem Wasser gewaschen und dann mit dem gleichen Volumen 2%iger Kalilauge gut ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Ausschüttelungen wurden mit Äther gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit trübte sich stark und entwickelte kresolartigen Geruch. Die Phenole wurden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum hinterblieb ein gelbrotbrauner, dickflüssiger Rückstand von etwa 3 g, der kresolartig roch und im Kältegemisch teilweise erstarrte. Zur näheren Charakterisierung führte ich den Körper in die Benzoylverbindung über.

Benzoylverbindungen der Phenole.

Die Benzoylverbindung schied sich als dunkelbraune, plastische Masse ab; sie wurde unter Wasser geknetet und auf eine Tonplatte gestrichen. Der auf dieser verbleibende Rückstand löste sich in Ligroin vollkommen auf und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin wurden reinweiße, große Krystalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol derbe, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 69° bildeten.

Ihre Analyse lieferte Werte, die auf Benzoyl-Eugenol bezogen werden konnten:

0.1336 g Substanz: 0.3701 g CO_2 und 0.0727 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:
C 75.65	76.1%
H 6.05	6.0%

Mit gleichen Teilen reinem Benzoyleugenol vermischt, zeigte der Körper keine Schmelzpunktdepression.

Es ist somit nachgewiesen, daß die Hauptmenge des in dem Myrrhenöle enthaltenen Phenols Eugenol ist.

Der vorher beobachtete Kresolgeruch ließ die Vermutung aufkommen, daß neben dem Eugenol noch Kresol vorhanden ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um m-Kresol, denn während die Benzoylverbindung von o- und p-Kresol feste Körper bilden, gibt m-Kresol eine flüssige Benzoylverbindung, die in den Tonteller gedrungen war und das völlige Erhärten der ursprünglichen Benzoylverbindung verhindert hatte. Mangel an Material verhinderte mich, das Kresol mit voller Sicherheit als m-Kresol zu kennzeichnen. Die gewonnene Menge Benzoyleugenol betrug etwa 1 g, was einem Gehalte von 0.23% freiem Eugenol im Myrrhenöl entspricht.

Weitere Aufarbeitung des von Aldehyd, Säuren und Phenolen befreiten Öles.

Die mit Natriumbisulfitlösung, Sodalösung und Kalilauge ausgeschüttelte ätherische Lösung des Myrrhenöles wurde mit Wasser gewaschen, mit trockenem Natriumsulfat entwässert und durch gelindes Erwärmen im Vakuum vom anhaftenden Äther befreit. Es hatte sich sowohl der Geruch, wie die Farbe, die Konsistenz und die prozentuale Zusammensetzung des Öles verändert. Die Analyse ergab jetzt folgende Werte:

0.1624 g Substanz: 0.4623 g CO_2 und 0.1327 g H_2O.

Gefunden:	Ursprüngliches Öl:
C 77.69	82.9%
H 9.08	9.6%
O 13.23	7.5%

Durch den hohen Sauerstoffgehalt des balsamartig fließenden Öles veranlaßt, fahndete ich auf etwa anwesende Ketone, welche an Bisulfit vielleicht nicht bindbar waren, und suchte durch längeres Einstellen in eine Kältemischung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten, was aber nicht gelang. Ebenso gaben die Versuche, aus dem Öl ein Oxim, Hydrazon und Semikarbazon darzustellen, ein negatives Resultat. Carvon, welches Ruickholdt im Myrrhenöl nachgewiesen haben wollte, war also in dem mir vorliegenden Öle sicher nicht vorhanden.

Prüfung auf Ester.

Zum Nachweise, ob veresterte Alkohole oder Phenole vorliegen, kochte ich 5 g des Öles mit 25 g 2%iger alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden am Rückflußkühler und destillierte den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther vom anhängenden Öle befreit, die klare wässerige Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum blieben nur Spuren einer harzartigen klebrigen Substanz zurück. Nennenswerte Mengen Ester waren hiernach in dem Öle nicht vorhanden.

Verhalten des Öles zu Petroläther.

Um das Öl weiter zu charakterisieren, behandelte ich es mit Petroläther und machte dabei die Beobachtung, daß dadurch eine Trennung des Öles von einem festen Körper erzielt werden konnte. Etwa 125 g des vorliegenden, balsamartigen Öles verrieb ich nach und nach in einem geräumigen Mörser mit 500 g Petroläther. Es fielen gelbbraune Flocken aus, die ich, da sie Neigung zum Verharzen zeigten, so schnell wie möglich absaugte und so lange mit Petroläther nachwusch, bis ein hellgelbes, stäubendes amorphes Pulver zurückblieb. Der im Vakuumexsikkator getrocknete Körper, etwa 30% des Öles ausmachend, gab bei der Analyse die folgenden Werte:

0.1150 g Substanz: 0.3045 g CO_2 und 0.0820 g H_2O.

Gefunden:
C 72.22%
H 7.92%

Im Reagenzglase erhitzt, zersetzte sich der Körper unter Verbreitung eines brenzligen Geruches. Mit Natronlauge und Sodalösung gekocht, löst er sich langsam auf und wird durch verdünnte Schwefelsäure unverändert wieder gefällt. Er ist unlöslich in Äther, Toluol, Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform.

Auf Grund einer Arbeit Tschirchs[1]) „Untersuchungen über die Sekrete", in der er sich besonders mit der Herabol-Myrrhe befaßt, muß angenommen werden, daß bei der Myrrhe die Harzkörper aus dem Öle hervorgegangen sind, und diese Annahme gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß kein Öl so leicht und so rasch verharzt wie das Myrrhenöl. Während früher ganz allgemein angenommen wurde, daß alle Harze aus den Ölen hervorgehen, hat Tschirch die Theorie aufgestellt und sie durch Versuche gestützt, daß eine solche Umwandlung nur in beschränktem Maße stattfindet. Die Harzsäuren stehen zwar zu den Terpenen in Beziehung, können aber nicht als aus ihnen durch einfache Autoxydation hervorgegangen betrachtet werden. Hier bei der Myrrhe liegen, wie es scheint, die Dinge anders.

Ich habe nun, wie weiter unten ausgeführt ist, die gleiche Erfahrung einer Autoxydation des Myrrhenöles zu einem Harzkörper gemacht wie Tschirch, und zwar habe ich gefunden, daß sich vornehmlich die hochsiedenden Sesquiterpene an dieser Harzbildung beteiligen, da ein sesquiterpenfreies Myrrhenöl, wie ich es selbst durch Hindurchleiten gespannter Wasserdämpfe durch das gut zerkleinerte Harz darstellen konnte, mit Petroläther keinen Harzkörper abschied.

Um den Harzkörper näher zu charakterisieren, stellte ich einige Versuche an: Die alkoholische Lösung reagierte schwach sauer und wurde mit Bleiacetat gelb gefärbt. Meine Vermutung, daß ich es mit einem der von Tschirch als Myrrhole und Myrrhołole bezeichneten Körper zu tun habe, bestätigte sich nicht, da der Körper bei 105° zu sintern beginnt und bei 115° geschmolzen ist, während die von Tschirch bearbeiteten Körper erst bei einer 100° höher liegenden Temperatur schmelzen.

Reduktionsversuch.

Von der Annahme ausgehend, daß in dem Harzkörper das Oxydationsprodukt eines Kohlenwasserstoffs vorliegt, versuchte ich durch Sauerstoffentziehung zu einem Kohlenwasserstoff zurückzugelangen.

Ich löste zu dem Zwecke 6 g des Körpers in 30 g Amylalkohol auf, gab so lange metallisches Natrium hinzu, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand, und erwärmte einige Zeit. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherisch-amylalkoholische Lösung, die dunkelgelb gefärbt war, trennte ich von der wässerigen im Scheidetrichter, trocknete sie über Natriumsulfat und dunstete den Äther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ab; den Amylalkohol verjagte ich bei 15 mm Druck und 49°. Der Kolbeninhalt wurde beim weiteren Erhitzen immer dicker und dunkler und, da

[1]) Arch. d. Pharm., 1905, 641.

ich ein vollständiges Verharzen befürchtete, hörte ich bei 135° und 13 mm Druck mit dem Erhitzen auf. Die gelbbraune, dicke Flüssigkeit roch schön aromatisch nach Zedernholz und wurde, um sie von harzigen Bestandteilen zu befreien, mit Wasserdampf destilliert. Auf dem Destillate schwamm eine gelbe Ölschicht, die ebenfalls aromatisch, zedernholzartig roch und ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat entwässert und im Vakuum vom Äther befreit. Der Rückstand war eine durch Spuren Wasser getrübte Flüssigkeit, die nach dem Erhitzen bald klar und bernsteingelb wurde.

Das spezifische Gewicht der öligen Flüssigkeit, im 1 ccm Pyknometer festgestellt, war 0.923 bei 19°.

1. 0.1872 g Substanz: 0.5844 g CO_2 und 0.1940 g H_2O.
2. 0.1312 „ „ 0.4084 „ „ „ 0.1336 „ „

Gefunden:

	I.	II.
C	85.14	84.88%
H	11.59	11.31%

Hieraus geht hervor, daß durch die Einwirkung des Natriums in amylalkoholischer Lösung eine starke Sauerstoffentziehung stattgefunden hatte, die allerdings nicht soweit vorgeschritten war, daß als Endprodukt nur ein Kohlenwasserstoff erhalten wurde.

Der Siedepunkt des Öles spricht indes dafür, daß im wesentlichen ein Sesquiterpen vorliegt.

Es war möglich, durch die Darstellung eines gut krystallisierenden Salzsäureanlagerungsproduktes einen weiteren Beweis für das Vorhandensein eines Sesquiterpens zu erbringen.

0.0986 g Substanz: 0.099 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}2HCl$:
Cl 25.01	25.6%

Der Schmelzpunkt des Salzsäureanlagerungsproduktes liegt bei 115—117°, übereinstimmend mit demjenigen, welcher für das Cadinendihydrochlorid beobachtet worden ist, so daß die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, daß es sich hier um Cadinen handelt. Diese Annahme erscheint um so mehr berechtigt, als aus einem Myrrhenöle des Handels (siehe später) ein Sesquiterpen isoliert werden konnte, welches hinsichtlich seiner Eigenschaften dem Cadinen sehr nahe steht, und dessen Salzsäureanlagerungsprodukt, mit dem aus reinem Cadinen dargestellten vermischt, eine nur unbedeutende Schmelzpunkterniedrigung zeigte.

Das entharzte Öl.

Das im Petroläther gelöst gebliebene Öl befreite ich von seinem Lösungsmittel durch Abdunsten des letzteren im Vakuum. Das vorher dunkle, balsamartige Öl bildete nunmehr eine leicht bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit, die zwischen 40 und 90° bei 15 mm siedete.

0.1582 g Substanz: 0.4737 g CO_2 und 0.1328 g H_2O.

Gefunden:

C	81.66%
H	9.32%

Fraktionierte Destillation über Natrium.

Ich unterwarf 25 g des noch durch Spuren Petroläther verunreinigten Öles der Destillation über Natrium im Vakuum, und nachdem ich es durch wiederholtes Erhitzen von den letzten Teilen anhaftenden Petroläthers befreit hatte, erhielt ich nach oftmaligem mühsamen Fraktionieren bei 15 mm Druck folgende Fraktionen:

1. Von 56—66°: etwa 15 g einer farblosen, charakteristisch riechenden, leicht beweglichen Flüssigkeit, deren Analyse auf die Formel $C_{10}H_{16}$ stimmende Resultate ergab:

0.2122 g Substanz: 0.6842 g CO_2 und 0.2272 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{16}$:
C	87.94	88.2%
H	11.89	11.8%

2. Von 70—80°, etwa 7.5 g einer farblosen, terpentinartig riechenden, leicht beweglichen Flüssigkeit, deren Analyse Werte ergab, die ebenfalls auf die Formel $C_{10}H_{16}$ sich beziehen ließen:

0.1551 g Substanz: 0.5004 g CO_2 und 0.1675 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{16}$:
C	87.09	88.2%
H	12.07	11.8%

Fraktion I.

Der Versuch, Cineol in dieser Fraktion nachzuweisen, lieferte ein negatives Resultat. Ebensowenig gelang es, ein Nitrosochlorid oder ein Nitrosit zu erhalten. Die Fraktion wurde nochmals durch Übertreiben mit Wasserdämpfen gereinigt. Das so erhaltene Terpengemisch — denn um ein solches handelte es sich augenscheinlich — zeigte bei 20° eine Rechtsdrehung von $[\alpha]_D = 52.5°$.

Nach langem mühsamen Fraktionieren des Terpengemisches im Vakuum über Natrium erhielt ich folgende Fraktionen bei konstantem Siedepunkte:

Terpen	Druck	Temperatur	Aussehen	Drehung	Geruch
1	20 mm	54—56°	farblos	— 25.75	terpentinartig
2	20 „	73—76°	gelblich	inaktiv	zitronenartig
3	20 „	78—80°	farblos	+ 80	terpentinartig

Terpen I.

Farblos, von terpentinartigem Geruch und Siedepunkt bei 20 mm Druck zwischen 54 und 56°. Spezifisches Gewicht 0.845 bei 19°. Nach der Vorschrift von Wallach[1]) stellte ich das Nitrosochlorid dar, was gut gelang. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 103°.

1. 0.1812 g Substanz: 0.1309 g AgCl.
2. 0.2220 „ „ 0.1602 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOCl$:
Cl	17.09	17.75	17.59%

[1]) Liebigs Annalen, 245, 251.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werte:

0.1268 g Substanz. 7 ccm N bei 765 mm und 20°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOCl$:
N 6.7	6.45 %

Zur Erhärtung, daß das vorliegende Terpen mit Pinen identisch ist, wurden noch das Nitrobenzylamin und das Nitrolpiperidin in bekannter Weise dargestellt.

Terpen 2.

Flüssigkeit von schwachgelber Farbe, zitronenartigem Geruche und Siedepunkt bei 20 mm Druck zwischen 73 und 76°. Spez. Gew. 0.847 bei 17°. Das Terpen ist optisch inaktiv. Von den bekannten Terpenen konnte es sich daher nur um Dipenten, Carvestren oder Terpinen handeln.

Das Tetrabromid.

Nach vielfach wiederholten Versuchen gelang es mir, nach dem von Baeyer und Villiger[1]) modifizierten Verfahren ein Bromid zu erhalten. Ich verdünnte das Terpen mit dem gleichen Volumen Amylalkohol, fügte das doppelte Volumen Äther hinzu und tropfte unter starkem Abkühlen ganz allmählich Brom ein.

Die rotbraune Flüssigkeit schied nach 24 Stunden Krystalle ab, die sich nach mehrtägigem Stehen in dem Maße, wie der Äther verdunstete, vermehrten. Die Krystalle wurden schnell abgesaugt, im Vakummexsikkator auf dem Tonteller getrocknet und zeigten nach häufigem Umkrystallisieren aus Essigäther den Schmp. 124°.

Die Brombestimmung lieferte folgende Resultate:

1. 0.1530 g Substanz: 0.2550 g AgBr.
2. 0.1771 „ „ 0.2949 „ „
3. 0.2111 „ „ 0.3521 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{10}H_{16}Br_4$:
Br	70.51	70.46	70.57	70.17 %.

Es steht daher mit Sicherheit fest, daß das vorliegende Terpen Dipenten ist.

Trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, das Nitrosochlorid und Dichlorhydrat des Dipentens in brauchbarer Form darzustellen, wahrscheinlich weil, wie Wallach[2]) hervorhebt, hierzu von einem ganz reinen Dipenten ausgegangen werden muß.

Terpen 3.

Dieses bildete eine farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruche und siedete bei 20 mm Druck zwischen 78 und 80°. Spez. Gew. 0.847 bei 20°. Der Drehungswinkel betrug $[\alpha]_D = +80°$ bei 20°.

Von der Erfahrung ausgehend, daß Limonen sehr häufig mit Dipenten gleichzeitig in ätherischen Ölen angetroffen wird, außerdem durch die starke Drehung und den Siedepunkt veranlaßt, der ebenfalls

---

[1]) Berichte d. D. chem. Ges., 27, 448.

[2]) Liebigs Annalen, 245, 267.

auf Limonen hindeutete, fahndete ich auf dieses Terpen und stellte das Tetrabromid nach Wallachs Angaben her. Beim Bromieren der gut gekühlten Lösung schied sich sofort ein Bromprodukt in reichlicher Menge aus. Nach dem Absaugen und mehrmaligen Umkrystallisieren aus Essigäther zeigte der Körper den Schmp. 115°. Er bildet rhombische Krystalle.

Die Brombestimmung ergab, daß vier Atome Brom eingetreten waren.

1. 0.2310 g Substanz: 0.3871 g AgBr.
2. 0.1530 „ „ 0.2559 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{16}Br_4$:
Br:	71.11	71.17	70.17 %.

Limonentetrabromid schmilzt bei 103°, Dipententetrabromid bei 125°.

Es kann demnach das vorliegende Terpen weder Limonen noch Dipenten sein. Denn Dipenten ist stets optisch inaktiv, das Limonentetrabromid hat einen um 12° niedrigeren Schmelzpunkt.

Es ist aber aus der Leichtigkeit, mit der sich das Tetrabromid darstellen läßt, ferner aus dem Siedepunkte, der ungefähr mit dem des Limonens zusammenfällt, zu ersehen, daß das vorliegende Terpen $C_{10}H_{16}$ zur Gruppe des Limonens gehört.

Dafür spricht auch

Das Salzsäureadditionsprodukt.

Ich verdünnte das Terpen mit kaltem Petroläther, den ich mit metallischem Natrium völlig entwässert hatte, stellte die Lösung in ein Kältegemisch und leitete langsam trockenes Salzsäuregas ein, bis die Flüssigkeit vollkommen gesättigt war, was etwa 7 Stunden in Anspruch nahm. Ich vermied dabei jedes Erwärmen, dunstete sodann den Petroläther im Vakuum ab und behielt einen hellbraunen Krystallbrei zurück, den ich, um ihn von freier Salzsäure zu befreien, zehnmal mit entwässertem Petroläther aufnahm, und immer wieder durch Abdunsten im Vakuum reinigte, bis er in durchsichtigen, hellbraunen, großen Krystallen zurückblieb, die ebenfalls bei 6° zu einem dicken, stark nach Muskat riechenden Öle schmolzen.

Aus der Analyse ersah ich, daß eine Salzsäureanlagerung stattgefunden hatte:

1. 0.1740 g Substanz: 0.1412 g AgCl.
2. 0.1555 „ „ 0.1280 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{16}HCl$:
Cl	20.05	20.35	20.58 %.

Der niedrige Schmelzpunkt dieses Chlorhydrats bestätigte, daß das Terpen mit keinem der bekannten identifiziert werden konnte.

Das Nitrosochlorid.

Nach dem bei „Terpen 1“ angegebenen Verfahren stellte ich das Nitrosochlorid dieser Fraktion dar. Es bildete ein dunkelrotes dickes Öl von angenehm aromatischem Geruche. Die Analyse lieferte folgende Werte:

0.1301 g Substanz: 0.0945 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOCl$:
Cl 17.91	17.59%

Das Nitrosochlorid zersetzte sich schon nach kurzer Zeit und bestätigte durch seine ölige Beschaffenheit die Annahme, daß das vorliegende Terpen mit einem der bekannten nicht identisch ist, da die Nitrosochloride der bekannten, zur Limonengruppe gehörigen Terpene krystallisierte Körper ergeben.

Der in so reichlicher Menge mit Petroläther fällbare Körper und das Fehlen von hochsiedenden Anteilen in dem von mir untersuchten Myrrhenöl läßt die Frage berechtigt erscheinen, ob zwischen diesen beiden auffälligen Tatsachen irgend welche Beziehungen bestehen könnten. Es ist bekannt, daß die hochsiedenden Anteile ätherischer Öle sich häufig polymerisieren oder in Harze übergehen. Es erschien deshalb erforderlich, auch Myrrhenöle anderer Provenienz auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Zu dem Zweck führte ich Kontrollversuche an zwei fabrikmäßig hergestellten und einem selbst destillierten Myrrhenöle aus, deren Ergebnisse ich weiter unten zusammenstellen werde.

Da Myrrhenöl ein wenig gangbarer Artikel ist und nur von einer beschränkten Anzahl von Fabriken überhaupt geführt wird, konnte ich nicht erfahren, wie lange Zeit seit der Destillation der jeweiligen Öle verstrichen war.

Myrrhenöl II.

Das von der Firma F. Sachsse in Leipzig bezogene Myrrhenöl bildete eine gelbbraune, zähfließende, angenehm nach Myrrhe riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.007 bei 19°. Das Öl siedete bei 15 mm zwischen 52° und 200°. Die polarimetrische Drehung betrug bei 18° $[\alpha]_D = -51.25°$. Reaktion des Öles schwach sauer.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1714 g Substanz: 0,1555 g H_2O und 0.3889 g CO_2.
C 82.58%
H 9.3%

Nach dem vorstehend erörterten Verfahren konnten aus dem Öle gegen 1% Cuminaldehyd, 0.9% Palmitinsäure, geringe Mengen Essigsäure, 0.4% Eugenol und unbedeutende Mengen m-Kresol isoliert werden. Mit Hilfe von Petroläther gelang es mir, einen hellgelben, amorphen Harzkörper zu isolieren, jedoch in wesentlich geringerer Menge, als es bei dem ersten Öle der Fall war, nämlich etwa 3%, während die Menge bei dem ersten Öle etwa 32% betrug.

0.0810 g Substanz: 0.2096 g CO_2 und 0.0574 g H_2O.
C 67.97%
H 7.58%

Die Terpene.

Das vom Petroläther befreite Öl trieb ich mit gespannten Wasserdämpfen bis auf etwa 6% harzigen Rückstand über und isolierte durch mehrmalige Destillation über Natrium im Vakuum folgende **Terpene:**

I. Von 50—53° bei 15 mm Druck etwa 3%;
II. Von 70—74° bei 15 mm Druck etwa 7%.

Der Siedepunkt und das spezifische Gewicht von Terpen 1 (0.8601 bei 21°) charakterisierte dieses als Pinen. Die optische Inaktivität, der Siedepunkt und das spezifische Gewicht von Terpen 2 (0.8490 bei 19°) ließen dieses als Dipenten erkennen.

Das Sesquiterpen.

Beim weiteren Fraktionieren gelang es mir bei 15 mm Druck zwischen 151° und 154° eine dicke, fast farblose Flüssigkeit konstant überzutreiben, die etwa 24% des Öles ausmachte, sehr leicht verharzte, dabei gelbe Farbe annahm und aromatisch nach Zedernholz und patschuliartig roch. Spezifisches Gewicht 0.911 bei 21°.

Der Ausfall der Elementaranalyse sprach dafür, daß es sich um ein Sesquiterpen handelte.

0.1940 g Substanz: 0.6180 g CO_2 und 0.2111 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:
C 86.5	88.24%
H 11.41	11.76%

Die Analyse stimmte nicht gut, da während des Wägens und Einfüllens eine Sauerstoffaufnahme stattgefunden hatte.

Nach abermaligem Behandeln mit metallischem Natrium gab die Analyse bessere Resultate:

0.1370 g Substanz: 0.4391 g CO_2 und 0.1420 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:
C 88.6	88.4%
H 11.61	11.76%

Das Sesquiterpen war optisch aktiv. Die polarimetrische Drehung betrug $[\alpha]_D = +30.4°$. Eine nähere Charakterisierung des Sesquiterpens ließ sich trotz vielfacher Bemühungen nicht ermöglichen.

Das hochsiedende Öl.

Der hochsiedende Rückstand des von dem bis 160° bei 12 mm Druck übergehenden Anteilen befreiten Öles besteht aus verschiedenen, mehr oder minder sauerstofffreien Körpern, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen. Die Menge dieser bis 195° bei 12 mm Druck übergetriebenen dickflüssigen Anteile betrug etwa 10%.

Der letzte Rückstand.

Etwa der dritte Teil des verwandten Öles blieb als dickes, schwarzes Harz, das an der Luft erhärtete, glänzendes Aussehen hatte und leicht zerreiblich war, zurück. Es löste sich leicht in Äther, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, gar nicht in Ligroin.

Myrrhenöl III.

Das von der Firma H. Hänsel in Pirna in Sachsen bezogene Myrrhenöl bildete eine rotbraune, dicke, stark nach Myrrhe riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1.0145 bei 19°.

Siedepunkt bei 15 mm zwischen 55 und 212°.

Die polarimetrische Drehung betrug bei 18° $[\alpha]_D = -69.5°$. Reaktion schwach sauer.

0.1301 g Substanz: 0.1068 g H_2O und 0.3889 g CO_2.
C 81.58%
H 8.21%

Cuminaldehyd ließ sich in diesem Öle nicht nachweisen, wohl aber wurden erhalten neben geringen Mengen Essigsäure 0.6% Palmitinsäure, kleine Mengen Eugenol und gegen 1% m-Kresol.

Auch bei diesem Öle betrug die Menge des mit Petroläther isolierten, gelben, amorphen Harzkörpers nur etwa 7.5%.

0.1868 g Substanz: 0.4111 g CO_2 und 0.1501 g H_2O.
C 73.6%
H 7.3%

Die Terpene.

Das im Vakuum von Petroläther befreite Öl trieb ich mit gespannten Wasserdämpfen bis auf etwa 12% harzigen Rückstand über und isolierte durch mehrmalige fraktionierte Destillation über Natrium im Vakuum folgende Terpene:

I. Bei 60° und 15 mm Druck etwa 1%.

II. Von 76—80° bei 15 mm Druck etwa 11%.

Terpen I erwies sich als Pinen, Terpen II als Dipenten.

Ob das Dipenten aber als solches in dieser Menge von vornherein in dem Öle vorhanden war oder erst durch das fortgesetzte Erhitzen aus dem Pinen[1]) entstanden ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit behaupten, doch hat man ähnliche Wahrnehmungen bei vielen ätherischen Ölen gemacht.

Das von den Terpenen befreite Öl nahm eine ziemlich dicke Konsistenz an und wurde infolge der trotz des angewandten Vakuums unvermeidlichen Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft beim Unterbrechen der Destillation rotbraun.

Ich ließ das Öl daher 24 Stunden über metallischem Natrium stehen und unterwarf es dann der weiteren Destillation.

Das Sesquiterpen.

Durch fortgesetztes Fraktionieren gelang es mir, bei 12 mm Druck zwischen 163 und 168° eine hellgelbe, dicke, an der Luft dunkel werdende, angenehm aromatisch riechende und sehr leicht verharzende Flüssigkeit überzutreiben.

Ihre physikalischen Eigenschaften berechtigten zu der Annahme, daß es sich um ein Sequiterpen handle. Das spezifische Gewicht im 1 ccm-Pyknometer bestimmt, war 0.926 bei 20°. $[\alpha]_D = +22.75°$ bei 20°.

Es war mir nicht möglich, das Sesquiterpen so schnell zur Wägung zu bringen, daß eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft vollkommen verhindert wurde, doch ging aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen

[1]) Liebigs Annalen 227, 300/301.

deutlich hervor, daß sich meine Vermutung, es liege ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$ vor, bestätigte.

0.2101 g Substanz: 0.5510 g CO_2 und 0.8492 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{24}$:
C	87.45	88.24 %
H	11.02	11.76 %

Einwirkung von Salzsäure.

Zur Darstellung eines Salzsäureadditionsproduktes arbeitete ich in Eisessiglösung. Die lilafarbene Flüssigkeit stellte ich einige Tage in Eismischung beiseite und erhielt nach dem Absaugen der anhaftenden Lauge und nach öfterem Waschen mit Alkohol aus beiden Lösungen schöne, weiße Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther bis 1.5 cm lange, glänzende farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 115 bis 117° bildeten.

1. 0.1432 g Substanz: 0.1471 g AgCl.
2. 0.2015 „ „ 0.2060 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{15}H_{26}Cl_2$:
Cl	25.14	25.11	25.6 %

Der Versuch, Wasser an das Sesquiterpen anzulagern, mißlang.

Nachfolgend sind die Konstanten verschiedener Sesquiterpene tabellarisch zusammengestellt:

	Siedepunkt	Drehung	Spez. Gew.	Brom-produkt	Salzsäure-produkt	Wasser-anlagerung
Cadinen	274—275°	—98.56	0.918	Nadeln Schmelzp. 125°	Prismen Schmelzp. 118°, 131°	—
Caryophyllen .	258—260°	—	0.9085	flüssig	flüssig	festes Pr. Sm. 95°
Cloven	261—263°	—	0.930	—	—	—
Humulen . . .	263—266°	—	0.9001	—	—	—
Cedren	261—262°	—60°, —47°, 54	—	—	—	—
Cubeben . . .	255—260°	—	—	—	—	—
Leden	255°	—	—	—	—	—
Patchoulen . .	254—256°	—	0.939	—	—	—
Guajen	124—128° bei 13 mm	—	0.91	—	—	—
Santalen . . .	260°	—	—	—	—	—
1. Sesquiterpen aus Myrrhenöl	163—168° bei 12 mm	+22.75	0.926	—	Nadeln Schmelzp. 115—117°	—
2. Sesquiterpen aus Myrrhenöl	151—154° bei 15 mm	—	0.911	—	—	—

Das Sesquiterpen des Myrrhenöls, dessen Salzsäureanlagerungsprodukt sehr schön krystallisiert und den Schmelzpunkt 115—117° besitzt, zeigt zwar ein dem Cadinen ähnliches Verhalten, jedoch bin ich auf Grund der von mir erhaltenen Konstanten nicht in der Lage, die Identität dieses Sesquiterpens mit dem Cadinen mit Sicherheit zu behaupten.

Das hochsiedende Öl.

Obgleich ich beim weiteren Destillieren nicht über 175° bei 12 mm Druck erhitzte, zersetzte sich das Öl unter teilweiser Abspaltung von Wasser. Eine Weiterverarbeitung, Reinigung und Trennung der erhaltenen Produkte versprach kein Resultat. Die bis 205° bei 12 mm Druck übergehenden, trüben zähflüssigen Anteile machten etwa 16% aus. Nahezu die Hälfte des verwandten Öles bildete ein unangenehm, nach Zersetzungsprodukten brenzlig riechendes, sprödes Harz von schwarzgrüner Farbe, das in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich war.

IV. Selbstdargestelltes Myrrhenöl.

Da die vorher untersuchten drei Öle in ihrer Zusammensetzung nicht übereinstimmten und das jeweilige Alter des Öles dieselbe offenbar wesentlich beeinflußt, so lag es mir daran, noch ein frisch destilliertes, nicht fabrikmäßig hergestelltes Öl zum Vergleiche heranzuziehen. Ich stellte daher das Myrrhenöl selbst wie folgt dar:

1 kg gut zerstoßene Myrrhe, die ich durch die Bromreaktion als Herabol-Myrrhe charakterisiert hatte, wurde in einem Mörser mit reinem Seesand vermischt, mit der vierfachen Menge Wasser in einem Glaskolben übergossen und mit gespannten Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, was vier Tage in Anspruch nahm. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses, erst später hellgelb werdendes Öl über. Dem wässerigen Destillate wurde das Öl mit Äther entzogen, der schwach weingelb gefärbte Äther im Scheidetrichter abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und über Natriumsulfat 24 Stunden lang stehen gelassen. Der Äther wurde im Vakuum schnell abgedunstet, wobei ich eine Erhitzung über 10° in Anbetracht des überaus leicht oxydablen Öles vermied.

Das resultierende Öl war von weingelber Farbe, roch sehr angenehm und wurde in einer Ausbeute von 28 g, d. h. 2.8% erhalten. Da aber Verluste unvermeidlich sind und bei der Destillation im kleinen erfahrungsgemäß Spuren Öles immer noch im Harze verbleiben, darf wohl ein größerer Gehalt in der vorliegenden Myrrhe angenommen werden.

Spezifisches Gewicht 1.001 bei 15° und 0.997 bei 20° $[\alpha]_D = -70.25°$. Reaktion neutral.

1. 0.1220 g Substanz: 0.1038 g H_2O.
2. 0.1568 „ „ 0.1353 „ „ und 0.4840 g CO_2.

	1.	2.
C	—	84.28%
H	8.5	8.62%

Es ist zu bemerken, daß die drei älteren Öle saure Reaktion zeigten, während das frisch destillierte Öl neutral reagierte. Wie ein mit einer Probe ausgeführter Vorversuch lehrte, enthielt das frisch destillierte Öl zwar keine freien Säuren, hingegen in reichlicher Menge veresterte, so daß als ziemlich sicher anzunehmen ist, daß sich die freien Säuren erst bei der Aufbewahrung bilden.

Ferner ist die Dichte bei dem selbst dargestellten Öle eine geringere als die der anderen fabrikmäßig erzeugten. E. Gildemeister und

Fr. Hoffmann führen dies darauf zurück, daß bei der Darstellung im kleinen die schwereren Anteile leicht im Harze verbleiben und nur das spezifisch leichtere Öl übergeht, eine Beobachtung, die an einer ganzen Reihe von Ölen, zumal bei solchen, die aus Harzen gewonnen werden, gemacht worden ist.

Zuletzt hat Tschirch[1]) festgestellt, daß „neben einem mit Dampf übertreibbaren Anteile des Öles noch ein zweiter Anteil vorhanden ist, der erst beim Destillieren mit Alkali übergeht. Es ist dies offenbar der verharzte, also wohl polymerisierte Teil des Öles, der durch das Destillieren mit Alkalien wieder ‚entharzt', depolymerisiert wird".

Es ist nicht unmöglich, daß die Fabriken zur Erzielung größerer Ausbeuten, sobald mit Wasserdampf nichts mehr übergeht, zu dem Rückstande im Destillationskolben 1% Kaliumhydroxyd fügen, weiter destillieren und so neue Mengen ätherischen Öles erhalten.

Daraus, daß ich nur das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl aus dem Harze gewann und auf das sekundäre Öl verzichtete, erklären sich dann auch die übrigen Verschiedenheiten, die sich im Laufe der Arbeit ergaben, so z. B. die geringere Ausbeute, das Verhalten zu Petroläther, die niedrige Siedetemperatur, das Fehlen der Sesquiterpene, das niedrige spezifische Gewicht.

Aus dem selbst destillierten Öle vermochte ich 0.5% Cuminaldehyd, 0.5% Eugenol, kleine Mengen m-Kresol, hingegen keine freie Säure zu isolieren. Da ich aus einem Vorversuche gesehen hatte, daß sich bei der Verseifung des Öles harzartige Produkte bilden, so suchte ich vorher sein Verhalten zu Petroläther festzustellen und versetzte das Öl daher mit dem doppelten Volumen Petroläther. Während aber aus den anderen Ölen ein gelbes Pulver in reichlicher Menge ausfiel, löste sich das von mir selbst destillierte Öl, das übrigens seine hellgelbe Farbe beibehalten hatte, klar in Petroläther auf, ein Zeichen, daß der aus den älteren Ölen ausgefällte Harzkörper nicht von vornherein in denselben als solcher vorhanden ist, sondern sich erst durch das Alter und im Laufe der Arbeit bildet.

Verseifung des Öles.

Nachdem das Öl vom Petroläther durch Abdunsten im Vakuum völlig befreit worden war, hinterblieben noch 23 g, von denen 11 g wie folgt verseift wurden:

Das hellgelbe Öl wurde mit der dreifachen Menge 5%iger alkoholischer Kalilauge 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde dunkler und nahm braune Farbe an. Der Alkohol wurde sodann mit Hilfe eines Linnemannschen Aufsatzes, dessen drei Kugeln mit Glasperlen gefüllt waren, abdestilliert und dabei beobachtet, daß der abdestillierte Alkohol ein wenig terpenartig roch und auf Zusatz von Wasser opalisierte. Es waren also geringe Mengen von Terpen mit destilliert, die aber zu unbedeutend waren, um berücksichtigt zu werden. Der dunkel gefärbte Destillationsrückstand wurde nach dem

[1]) Arch. d. Pharm., 1905, 645.

Erkalten dreimal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt und mit Äther vom Öle befreit. Die klare wässerige Flüssigkeit untersuchte ich näher auf folgende Weise: Eine Probe der wässerigen Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, um etwa gelöste Phenole abzuscheiden, und mit Äther geschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein so geringfügiger, gelbroter Rückstand von phenolartigem Geruche, daß ich auf Phenolester keine Rücksicht zu nehmen brauchte. Die wässerige Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine starke milchige Trübung. Ich säuerte daher die Gesamtmenge mit verdünnter Schwefelsäure an und unterwarf sie zur Ermittelung der flüchtigen Säuren solange der Destillation mit Wasserdämpfen, bis das Destillat kaum mehr sauer reagierte. Der zuerst übergehende Teil des Destillates war trübe und ließ Öltröpfchen erkennen, die als gelbliche Flocken auf und in der wässerigen Flüssigkeit umherschwammen. Es war in kleinen Mengen eine krystallisierte Säure, welche sich als Palmitinsäure erwies, mit den Wasserdämpfen übergegangen. Die Hauptmenge der Palmitinsäure wurde mit Äther aus dem Destillationsrückstande ausgezogen.

Die von der Palmitinsäure abfiltrierte Flüssigkeit wurde genau neutralisiert und daraus das Silbersalz dargestellt. Die feinen glänzenden Krystalle erwiesen sich als Silberacetat. Denn mit gleichen Teilen arseniger Säure gemischt und im Glühröhrchen erhitzt, entwickelten sie den widerlichen Geruch nach Kakodyl. Die zweite veresterte Säure war demnach Essigsäure. Das Öl enthielt etwa 1% derselben.

Die aus der wässerigen Seifenlösung durch Äther ausgeschüttelten unverseifbaren Anteile wurden zur Reinigung wiederholt mit Wasser gewaschen und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum gewonnene dunkelbraune Öl wurde zur Entfernung des verharzten Anteiles mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterblieben etwa 3 g eines hellgelben, terpentinartig riechenden Öles, dessen Menge aber zum fraktionierten Destillieren nicht ausreichte. Immerhin konnte ich feststellen, daß zwei verschiedene Terpene vorlagen, deren Siedepunkte bei 13 mm Druck zwischen 50° und 62° liegen.

Die Terpene.

Da die Säuren nur etwa 2% ausmachten, unterwarf ich den zweiten Teil des von Petroläther befreiten Öles der fraktionierten Destillation, ohne es vorher zu verseifen, um so die Bildung harzartiger Produkte nicht zu begünstigen. Der Vorlauf enthielt noch Spuren Petroläther. Zwischen 52° und 62° bei 13 mm Druck ging die Hauptmenge als eine fast farblose Flüssigkeit über, deren Geruch lebhaft an Zitronenöl erinnerte. Durch sorgfältiges Destillieren gelang es mir, diese Fraktion in einen von 52—54° und einen von 58—62° siedenden Bestandteil zu zerlegen.

Das niedrig siedende Terpen charakterisierte sich durch sein spezifisches Gewicht (0.86 bei 19°), seinen Siedepunkt und sein sonstiges Verhalten als Pinen.

Das zweite Terpen war optisch aktiv ($[\alpha] = +34.6^0$). Es konnte sich daher nicht um Dipenten handeln.

Das Dipenten unterscheidet sich vom Rechts-Limonen aber nur in seinen physikalischen Eigenschaften. Außerdem durch den Siedepunkt und den ausgesprochenen zitronenartigen Geruch auf Limonen gewiesen, versuchte ich das Terpen näher zu charakterisieren und stellte nach dem Verfahren von Wallach das Tetrabromid dar, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 104° lag. Limonentetrabromid schmilzt bei 104—105°. Es ist somit bewiesen, daß das vorliegende Terpen mit Rechts-Limonen identisch ist.

Zusammenfassung der Untersuchungsresultate.

1. Die Zusammensetzung des Myrrhenöles ist eine wechselnde, bedingt durch die Herkunft des Myrrhenharzes, die Darstellungsweise des Öles und das Alter desselben.

2. In drei von den vier zur Untersuchung vorliegenden Myrrhenölen ist Cuminaldehyd bis zu 1°/₀ gefunden und mit Natriumbisulfitlösung isoliert worden.

3. Eugenol und eine geringe Menge m-Kresol sind in allen vier Ölen angetroffen und durch Ausschütteln mit Kalilauge dem Öle entzogen worden.

4. Ältere Öle zeigen saure Reaktion infolge Anwesenheit von freier Essigsäure und Palmitinsäure. Diese Säuren sind im frisch destillierten Öle in veresterter Form vorhanden.

5. Mit Petroläther läßt sich aus älteren Ölen ein Harz isolieren. Letzteres kann durch Reduktion in einen Kohlenwasserstoff übergeführt werden, welcher ein krystallisierendes Salzsäureanlagerungsprodukt liefert, das vermutlich mit Cadinendihydrochlorid identisch ist.

6. Durch fortgesetztes Fraktionieren über Natrium im Vakuum lassen sich verschiedene Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ isolieren. Pinen, Dipenten und Limonen sind als solche identifiziert worden. Der vierte Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ gehört zur Limonengruppe, zeigt eine polarimetrische Drehung von +80° und gibt ein krystallisiertes Tetrabromid und Salzsäureadditionsprodukt.

7. Es läßt sich nicht mit Bestimmtheit behaupten, ob das Dipenten als solches von vornherein in dem Myrrhenöle vorhanden ist oder ob es sich erst aus dem Pinen, bzw. Limonen bildet und ob das neue Terpen $C_{10}H_{16}$ nicht eine Übergangsstufe von Limonen zum Dipenten ist. Immerhin hat diese Annahme eine große Wahrscheinlichkeit.

8. Zwei Sesquiterpene der Formel $C_{15}H_{24}$ vom spezifischen Gewicht 0.926, bzw. 0.911, die bei 163° und 12 mm, bzw. 151° und 15 mm siedeten, konnten mit bekannten Sesquiterpenen mit Sicherheit nicht identifiziert werden. Es hat allerdings den Anschein, daß das eine Sesquiterpen, welches ein gut krystallisierendes Salzsäureanlagerungsprodukt liefert, dem Cadinen nahe steht, bzw. mit ihm identisch ist.

72. Über Mohnbau und Opiumgewinnung.[1])

Von H. Thoms.

Es kann als erwiesen gelten, daß Klima und Bodenverhältnisse sowohl in Nord- wie in Süddeutschland für den Mohnbau und die Gewinnung eines morphinreichen Opiums geeignet sind. Diese Feststellung ist, obgleich seit Anfang des vorigen Jahrhunderts an verschiedenen Stellen Deutschlands Opium aus Mohn in kleinerem Maßstabe und wohl nur als Kuriosität gewonnen wurde, doch wohl zuerst in den Jahren 1829 und 1830 von dem Apotheker Friedrich Heinrich Biltz in Erfurt in exakter Weise erbracht worden.[2])

Von anderen außerasiatischen Ländern scheinen England und Frankreich sehr frühzeitig mit der Opiumkultur begonnen zu haben. Wie Chemist and Druggist[3]) mitteilt, habe John Ball von der Society of Arts im Jahre 1795 für die Beschreibung seines Verfahrens der Opiumbereitung aus in England gewachsenem Mohn die Summe von 50 Guineen erhalten. Ball gewann ein Gran Opium von einem Mohnkopf. Von einem mit Mohn bestandenen Beet, 576 englische Quadratfuß groß, erzeugte Ball vier Unzen Opium. Das Ballsche Opium wurde von J. Latham, George Pearson und Georg Wilson untersucht, und alle bestätigten, daß das Produkt dem importierten Opium gleichwertig sei.

In seinem Bericht an die Akademie der Wissenschaften in Paris sagt Caventou[4]) über das in der Provinz Algier gewonnene Opium: Der General Lamarque habe im Jahre 1828 den Versuch gemacht, die Opiumkultur einzuführen. Im darauffolgenden Jahre schickte der General an Caventou vier auf verschiedenen Meiereien erzeugte Proben rohen inländischen Opiums, und Caventou fand darin 14% Morphin, Pelletier in einer dieser Proben 12% des genannten Alkaloids.

Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts haben in Deutschland Heumann[5]) und Lohr[6]) in Trier sich mit Opiumgewinnung beschäftigt, jedoch ohne sonderlichen Erfolg. Heumann insbesondere klagt darüber, daß durch häufigen Regen die Ausbeute an Opium gering ausfiel.

In Algier hat Hardy[7]) im Jahre 1843 die Anbauversuche von Mohn zwecks Gewinnung von Opium wieder aufgenommen. Der von Payen darüber erstattete Bericht enthält die Angabe, daß von 990 Mohnköpfen 50 g Opium erhalten wurden (aus einer Mohnkapsel also etwa 0.05 g), aus welchem 5.02 g krystallisiertes Morphium abgeschieden werden konnten. Payen[8]) berichtete auch über die verschiedenen in

---

[1]) Vgl. Ber. d. D. pharm. Ges., 1907, Heft 1. Die Ausführungen sind auf Grund inzwischen erfolgter weiterer Informationen ergänzt worden.

[2]) Trommsdorffs Journal der Pharmazie, 23, 1 St., 2, 45 und Pharm. Zentralbl., 19. November 1831, Nr. 48.

[3]) Vol. LXX, Februar 1907, S. 261.

[4]) Frorieps Neue Notiz. Bd. 28, 288.

[5]) Buchners Repert. N. R., Bd. 23, 403 und 25, 220.

[6]) Amtl. Ber. über die Ap.-Vers. in Mainz 1842, S. 105.

[7]) Jahresber. f. Pharm., 1844, III, S. 160.

[8]) Compt. rend., 1843, 1081.

Frankreich selbst und in England unternommenen Versuche zur Opiumgewinnung. In England erhielt J. Young eine goldene Medaille für seine Methode, Papaver somniferum zu bauen und aus den Kapseln Opium zu sammeln, ohne die Samenernte dadurch zu vermindern.

Im Jahre 1854 teilt Decharmes[1]) die von dem Apotheker Bénard in Amiens gemachten Erfahrungen mit, welche die Unrichtigkeit der Meinung widerlegen sollten, daß die Gewinnung des Opiums in Europa zu kostbar sei. Bénard konnte innerhalb vierzehn Arbeitsstunden 2752 Mohnköpfe ritzen und ein Arbeiter in fünf Tagen à zwölf Stunden 12.000. Der erstere sammelte dabei 109 und der letztere 322 g Milchsaft; beide also in 74 Stunden von 14.752 Mohnköpfen 431 g Milchsaft, aus welchem nach vollkommener Austrocknung 205 g Opium (aus einer Mohnkapsel also etwa 0.014 g) mit 14.75% Morphiumgehalt gewonnen wurden.

Einige Jahre später[2]), im Jahre 1857, sind in dem Departement Somme in Frankreich 12.702 ha Land mit Mohn bestellt worden, von welchen 140.000 hl Mohnsamen, einem Werte von 4,480.000 Frcs. entsprechend, und eine Quantität Opium erzielt wurde, welche sich mit 1,905.000 Frcs. bewerten ließ. Ein jeder Hektar hatte 2—3 kg Opium geliefert.

Aus diesen Resultaten wird der Schluß gezogen, daß die Produktion des Opiums in Frankreich nicht allein sehr lukrativ sei, sondern auch die Zeit der Versuche überschritten habe.

Im Jahre 1862 veröffentlichte Guibourt[3]) eine größere Studie, worin die Resultate seiner Forschungen über die in der Türkei, in Ägypten, Persien, Indien und in Frankreich gewonnenen Opiumsorten mitgeteilt werden. Von französischem Opium wurden elf an verschiedenen Stellen Frankreichs gewonnene Sorten auf Morphium geprüft, wobei sich herausstellte, daß alle Proben einen hohen Gehalt an Morphin besaßen. Dieser schwankte zwischen 12.10% und 22.88% (auf bei 100° getrocknetes Opium bezogen). Bemerkenswert erscheint, daß Guibourt, wie auch schon früher Pelletier, in den untersuchten Sorten französischen Opiums kein oder nur sehr geringe Mengen Narkotin fand. Trotz dieser mit der Opiumgewinnung erzielten günstigen Resultate scheint man dennoch der Opiumkultur in Frankreich ein dauerndes Interesse nicht zugewandt zu haben, denn der Referent der Jahresberichte der Pharmazie knüpft an die Mitteilung der Guibourtschen Arbeiten den Wunsch, es möge die Erzielung von Opium in französischen Ländern nicht bloß, wie es fast scheinen wolle, eine pharmakognostische Liebhaberei bleiben, sondern eine solche Ausdehnung erreichen, „um allerwärts den medizinischen Bedarf damit befriedigen zu können".

Die Ursache, weshalb die Gewinnung des Opiums in Frankreich trotz der erzielten wertvollen Produkte keine größere Ausdehnung erfahren hat, liegt nach Lallier[4]) in der ungünstigen Witterung, die

[1]) Compt. rend., 1854, II. Serie, S. 751.

[2]) Journ. d. Pharm. d'Anvers, 16, 477.

[3]) Journ. d. Pharm. et de Chim. XLI, 5—20, 97—116 und 117—204, siehe auch Jahresber. d. Pharmazie, 1862, S. 60.

[4]) Journ. de Pharm. et de Ch., 4 Serie IV, 274 und Jahresber. der Pharm., 1867, S. 114.

gewöhnlich in den betreffenden Gegenden zu der Zeit herrscht, während welcher die Opiumgewinnung vor sich gehen soll. Häufige Regen vereiteln oft die ganze Ernte. Lallier macht den etwas naiven Vorschlag, man solle, um den Unbilden der Witterung zu entgehen, die Mohnpflanzen zu der Zeit, wo aus ihren Kapseln das Opium gewonnen werden müsse, aus der Erde ziehen, sie in Schuppen bringen, mit den Wurzeln in Kübel mit Wasser stellen und nun mit der Opiumgewinnung beginnen.

Mitte der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts kamen auch aus Nordamerika die ersten Nachrichten von einem dort gewonnenen Opium. Graham[1]) hatte ein in Virginien aus einem Mohn mit rotgefleckten Blumenblättern und für die Einsammlung sehr zweckmäßig geformten Samenkapseln erhaltenes Opium untersucht und darin allerdings nur 4% Morphin und 3.5% Narkotin gefunden.

Über den Erfolg einiger von Karsten selbst und auf dessen Anregung von anderen bei Berlin und in Schlesien angestellten Versuche zur Gewinnung von Opium berichtet Harz[2]) im Jahre 1868. Der nach Karstens Vorschlag auf dem Akklimationsfelde bei Berlin in drei Spielarten (Riesenmohn, blauer und weißer Mohn) kultivierte Mohn gedieh auf dem zwar sehr dürren, aber stark gedüngten Sandboden doch recht gut. Apotheker Marggraf fand in dem erzielten Opium bis 9.3% Morphin.

Karsten selbst hatte bei Charlottenburg 1866 ein Feld mit Mohn bestellt; das dort gewonnene Opium löste sich zu $^2/_3$ in Wasser und enthielt 10% Morphin. Das gleiche Resultat ergab Karsten ein Opium, welches Hermes bei Hermsdorf am Fuße des Kynast vom Riesenmohn auf gutem Gartenboden gesammelt hatte. In dem gleichen Jahre hatte auch Schulze in Pankow bei Berlin eine Fläche von $27^1/_2$ Quadratruten mit acht Metzen Mohnsamen bestellt, von den Pflanzen aber nur, weil durch zu tiefes Einschneiden viele Kapseln zugrunde gingen und daher kein Opium lieferten, $^1/_4$ Pfund Opium gewonnen. Karsten fand darin 10% Morphin.

Schulze wiederholte 1867 seinen Versuch auf demselben Felde in gleicher Weise, aber mit größerer Vorsicht beim Anritzen der Kapseln. Die Ausbeute ist nicht angegeben. Der Gehalt des Opiums an Morphin betrug 10.9%.

Harz glaubte auf Grund dieser Versuche in Deutschland den Anbau von Mohn zwecks Opiumgewinnung empfehlen zu sollen. Diese könnte von Frauen und Kindern verrichtet werden. Es handle sich hier um die Ausbeutung eines Produktes, das sonst verloren ginge, da der Mohn in unseren Gegenden bisher nur der Samen wegen kultiviert werde. Harz forderte daher Apotheker und Ackerbauschulen auf, die kleinen Landleute auf diesen Industriezweig aufmerksam zu machen und ihnen die nötige Anweisung und Unterstützung zu gewähren, und zweifelt nicht an dem Gelingen. Wegen der in unserem Klima herrschenden Temperatur sei es nicht zweckmäßig, den Milchsaft an den Kapseln, wie es in den

---

[1]) Proceedings of the Americ. Pharm. Association for 1866 und Jahresber. d. Pharm., 1867, S. 114.

[2]) Wittsteins Vierteljahresschrift, XVIII, 481 und Jahresbericht der Pharm., 1868, S. 110.

heißen orientalischen Ländern geschieht, antrocknen zu lassen, sondern sogleich abzunehmen.

Im Jahre 1868 erschien von Desaga bei Braun in Karlsruhe eine Broschüre „Über den Anbau des orientalischen Mohns und Gewinnung des Opiums auf einheimischem Boden“. Auf Grund eines Versuches im kleinen stellte Desaga[1]) folgendes fest: „Er säete im Februar auf ein Areal von 20 Quadratruten $^1/_3$ Lot Mohnsamen, wozu er einschließlich der Zubereitung des Bodens 4 Stunden gebrauchte. Von den Kapseln der daraus hervorgegangenen Pflanzen vermochte er 8 Lot Milchsaft einzusammeln, und zwar in fünf aufeinanderfolgenden Tagen, an einem jeden Tag in nur 2 Stunden. Die 8 Lot Milchsaft lieferten 4 Lot trockenes Opium, welches $16^1/_2$% Morphin enthielt. Auch gewann er $9^1/_2$ Liter Mohnsamen.“

Hiernach berechnet Desaga, daß, wenn in jeder der 40.000 Gemeinden auch nur einer ein Areal von 20 Quadratruten mit Mohn bebaue und davon 4 Lot Opium gewönne, die summarische Quantität von demselben schon 5000 Pfund betragen würde. Aus einem Areal von 3 Morgen Land berechnet Desaga unter Berücksichtigung der Pacht für den Boden, Dünger, zweimaligen Pflügens, zweimaligen Eggens, der Frauentaglöhne zum Hacken, 3 Maß Mohnsamen, 228 Taglöhne zum Gewinnen des Opiums und Mohnsamens usw. einen Reingewinn von 116 fl. heraus.

Nach Desaga liefert eine Mohnkapsel durchschnittlich 0.075 g Opium.

Desagas warme Empfehlung der Einführung der Opiumkultur in Deutschland war wohl die Veranlassung, daß Jobst in Stuttgart dieser Frage seine Aufmerksamkeit zuwandte und den Anbau von Mohn zwecks Opiumgewinnung in Württemberg in größerem Maßstab in Angriff nahm. Bereits früher habe ich über das ermutigende Ergebnis dieser Versuche berichtet.[2])

Von einem Württemberger Morgen Land erhielt Jobst 10 Pfd. Opium, dessen Wert er zu 80 fl. (etwa 45 Thlr. 17 Gr.) berechnet, das Pfund mithin zu 10 fl. (etwa 5 Thlr. 21 Gr.). Die gesamten Kosten der Produktion berechnet Jobst zu höchstens 60 fl., indem er Kinder von 12—14 Jahren beschäftigte. Der reine Überschuß betrug demnach 20 fl. (=11 Thlr. 12 Gr.) von einem Württemberger Morgen. Diese Berechnung schließt den Wert des später von den Pflanzen gewonnenen Mohnsamens nicht ein.

In Württemberg hat dann der Ökonom E. Schwend[3]) in Bäumlesfeld größere Opiumkulturen angelegt. Er gewann von 1 ha Land (ein Morgen zu 100 Quadratruten) etwa 10 Pfd. Opium und 1500 Pfd. Mohnsamen. Das von Jobst und Schwend gewonnene Opium enthielt 13—15% Morphin.

---

[1]) Jahresber. d. Pharm., 1868, S. 113.

[2]) Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin. Bd. II, S. 146 (1904). Verlag von Julius Springer-Berlin und Jahresbericht der Pharm. 1868, 1869.

[3]) N. Jahrb. d. Pharm., XXXIV, 74 und 96 und Jahresbericht der Pharm., 1870, S. 189.

So ermutigend alle diese Angaben klingen, so erfahren sie doch eine Einschränkung durch den Bericht Jobsts[1]) aus dem Jahre 1870. Hier wird gesagt, daß wegen der ungünstigen Witterungsverhältnisse ein großer Teil der Mohnfelder wieder hat ausgepflügt werden müssen und daß auch wegen noch anderer ungünstiger Zeitverhältnisse die Opiumernte in Württemberg im Laufe des Sommers 1870 nur eine sehr beschränkte hat werden können. Dennoch sei, weil das türkische Opium um diese Zeit stark im Preise gestiegen, die württembergische Opiumkultur von Vorteil gewesen.

Um die gleiche Zeit kamen auch aus Österreich[2]) Nachrichten von guten Erfolgen, die dort mit dem Mohnbau zwecks Opiumgewinnung erzielt waren. Und ein Gleiches wird von Nordamerika berichtet, von wo nach mannigfachen Mißerfolgen[3]) Fortschritte[4]) in der Opiumkultur gemeldet werden. Über eine solche in Schlesien bei Sohrau und Bohrau berichtete Jobst.[5]) Dagegen teilt Merck[6]) Erfahrungen mit, welche ihm die Gewinnung des Opiums in europäischen Ländern nicht lebensfähig erscheinen lassen, wenigstens nicht in allen Gegenden, zumal nicht in der seiner Heimat Darmstadt. Es treten Hindernisse auf, deren Beseitigung man noch nicht in der Gewalt habe, wie namentlich zu hohe Arbeitslöhne und insbesondere die unsicheren kosmischen und terrestrischen Einflüsse auf die Mohnpflanze, infolge welcher man wohl einmal ein gutes Opium erziele, wie aus Württemberg berichtet werde, aber auch einmal ein ganz unzulässiges, selbst in einerlei Gegend. So hat Merck selbst einmal im Jahre 1848 ein Opium gewonnen, welches 16% Morphin enthielt, aber einige Jahre später erhielt er von den auf einem halben Morgen Land wachsenden Mohnpflanzen $2^1/_2$ Pfd. eines Opiums, welches kaum 2% Morphin und 1870 von an der Bergstraße gezogenen Mohn ein Opium, welches 7% Morphin enthielt.

Ähnliche Übelstände glaubt Merck auch in anderen Ländern annehmen zu dürfen, z. B. in Frankreich, wo Aubergier vor mehreren Jahren die Gewinnung von Opium in großem Maßstabe unternommen, anscheinend aber wegen mangelnder Rentabilität wieder eingestellt habe, weil ihm von einem französischen Opium im Handel nie etwas bekannt geworden sei; ferner in Ägypten, wo für die Vegetation der Mohnpflanze doch wohl günstige Verhältnisse obwalten, von woher er aber niemals ein Opium bezogen habe, welches mehr als 7—8% Morphin enthielt.

Aus dem Jahre 1873 liegen zum Teil sehr günstige Berichte über den Anbau von Mohn zwecks Opiumgewinnung vor aus Rußland[7]), Algier[8]),

---

[1]) Buchners N. Repert., XIX, 494 und Jahresber. d. Pharm., 1870, S. 191.

[2]) S. Jandausch, Pharm. Centralh., XI, 177 und Jahresbericht der Pharm., 1870. S. 192.

[3]) Amer. Journ. of Pharm., XLI, 23 und 217 und Jahresbericht der Pharm., 1869. S. 104.

[4]) Buchners Repert., XXI, 4 und Jahresber. d. Pharm., 1872, S. 189.

[5]) Jahresber. d. Breslauer Handelskammer, 1872.

[6]) N. Jahrb. d. Pharm., XXXVIII, 65 und Jahresb. d. Pharm., 1872, S. 192.

[7]) Pharm. Centralh., XIV, 297.

[8]) Jahresber. d. Pharm., 1873, S. 140.

Amerika[1]) und selbst Schweden. Almquist[2]) erzielte von Mohnpflanzen im botanischen Garten zu Upsala ein Opium mit 12% Morphin. Auf der Wiener Weltausstellung stellt Jobst[3]) ein in Württemberg und ein in Schlesien zubereitetes Opium aus.

Gelegentlich seiner Arbeit über „die Untersuchung seltener Opiumsorten" berichtete E. Dieterich[4]) auch über die Geschichte der deutschen und österreichischen Opiumgewinnung und führte aus, daß nach dem Jahre 1873 in der Literatur nirgends mehr Angaben über heimische Opiumkultur anzutreffen sind. Nach Dieterich scheint es festzustehen, daß Klima und Bodenbeschaffenheit in Deutschland und Österreich für die Opiumgewinnung vorhanden seien und andererseits, daß sich unsere Lohnverhältnisse für diese Industrie nicht eignen. Es frage sich aber, ob der Morphingehalt durch eine entsprechende Bodenkultur nicht erhöht und damit der Mohnbau mit Opiumgewinnung doch noch lohnend gemacht werden kann. Ein sehr geeignetes Versuchsfeld dazu schienen Dieterich die Berliner Rieselfelder zu sein. Seiner Anregung ist indes keine Folge gegeben worden. Über das Ergebnis der Versuche, die dort mit Mohnbau beabsichtigt waren oder in Angriff genommen wurden, ist keine Kunde in weitere Kreise gedrungen.

In der Neuzeit hat man über Opiumkultur außer von Frankreich auch von den Vereinigten Staaten aus den Fachblättern[5]) wiederholt einiges erfahren. Die Produktion von Opium in den Vereinigten Staaten soll schon vor dem Jahre 1764 begonnen haben.

Die Versuche einer Opiumgewinnung wurden in Amerika von der gesamten medizinischen, pharmazeutischen und landwirtschaftlichen Presse mit großem Beifall besprochen. Nur in wenigen Fällen wurden Einwände gegen die Möglichkeit einer Entwicklung dieser Industrie erhoben. Diejenigen, denen die näheren Bedingungen der Gewinnung nicht unbekannt waren, zweifelten daran, daß die Produktion sich verdient machen werde.

Die Anbauversuche östlich vom Mississippi sind teils in kleinem, teils in größerem Maßstabe ausgeführt. In einigen Fällen handelte es sich nur um ein paar Pflanzen, die in einem Blumengarten gezogen waren, in anderen Fällen um große Felder, die mit Mohn bebaut wurden. Leider sind keine Zahlen über die Menge des Ertrages zu finden, dagegen beschäftigen sich die Berichte ausführlich mit der Qualität des Opiums, insbesondere mit seinem Morphingehalt, welcher zwischen 6% und 15% schwankte.

Die Anbauversuche sind ein ganzes Jahrhundert lang fortgesetzt. Das regste Interesse dafür und die emsigste Tätigkeit darin wird in

---

[1]) Proceedings of the Americ. Pharm. Association for 1872, pag. 241 und Jahresber. d. Pharm., 1873, S. 140.

[2]) Upsala Läkareforenings Förhandlingar, VIII, 339 und Jahresbericht der Pharm., 1873, S. 141.

[3]) Schroffs Ausstellungsbericht, S. 6 unter 5 und Jahresbericht der Pharm., 1873, S. 141.

[4]) Vortrag auf der 66. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien 1894. Siehe auch Apotheker-Zeitung, 1894, S. 761 und Pharm. Centralh., 1894, S, 584.

[5]) Pharm. Review, 1904, pag. 426.

Amerika entfaltet, wenn das Land in Kriege verwickelt und die Einfuhr ausländischen Opiums abgeschnitten ist.

Das Agrikulturdepartement in Washington hat durch das Pflanzen und Kultivieren von Mohn in einem der südlichen Staaten neuerdings wieder begonnen, praktische Erfahrungen zwecks Gewinnung von brauchbarem Opium zu sammeln. E. Weschke[1]) teilt in einem längeren Artikel im Pacif. Med. Journal 1905 seine Betrachtungen darüber mit. Die Analyse des gewonnenen Opiums ergab im Mittel 15.28% Morphin, 0.325% Narkotin, 0.416% Codeïn und 3.5% Mekonsäure.

Aus dem Jahre 1905 stammen auch Nachrichten über die Kultur der Mohnpflanze und die Opiumgewinnung aus Deutsch-Ostafrika.[2]) Hier wird von einer Untersuchung berichtet, die mit einem in Kwai gewonnenen Opium ausgeführt wurde.[3]) Es konnten darin 14.39% Morphin (auf trockenes Opium bezogen) aufgefunden werden.

Trotz all der überwiegend günstigen Resultate, die mit dem Mohnbau zwecks Opiumgewinnung in Deutschland und anderswo erzielt wurden, ist sie dennoch überall, wo sie in Anlehnung an die in der Türkei und in Persien gemachten Erfahrungen unternommen wurde, in den Anfängen stecken geblieben, und die Preislisten der Drogisten können nach wie vor nur von einem türkischen und eventuell von einem persischen und indischen Opium Angebote machen. Die Frage, aus welchem Grunde man in Deutschland und anderswo davon Abstand nahm, mit Kleinasien und Persien hinsichtlich der Opiumgewinnung in eine ernstliche Konkurrenz sich einzulassen, hat bisher eine befriedigende Beantwortung nicht gefunden.

Die Haupteinwände, die gegen das Prosperieren einer Opiumkultur in Deutschland erhoben werden, bestehen immer wieder in dem Hinweis auf die hohen Arbeitslöhne und die ungünstigen Witterungsverhältnisse. Es fehlt aber auch nicht an Stimmen, die bis in die neueste Zeit hinein[4]) sich zugunsten einer neuen Inangriffnahme einer Opiumkultur in Deutschland aussprechen und der Meinung sind, diese durch geeignete und näher zu ermittelnde Bedingungen so zu leiten, daß ein sehr morphinreiches Opium gewonnen würde, in ähnlicher Weise vielleicht, wie es durch geeignete Kulturbedingungen möglich gewesen ist, sehr alkaloidreiche Chinarinden zu erzeugen. Ich werde noch Gelegenheit haben, weiter unten mich hierüber näher auszusprechen.

In die Lage versetzt, neben dem neu begründeten Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin in Dahlem einen Versuchsgarten für Arzneipflanzenkulturen zur Verfügung zu haben, bin ich unter anderem auch dem Studium der Opiumkultur näher getreten, und zwar in der bestimmten Absicht, zahlenmäßig genaue Angaben über Ertrag, Be-

---

[1]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung. 1905, S. 106.

[2]) K. Braun. Amani: „Der Pflanzer“, Ratgeber für tropische Landwirtschaft unter Mitwirkung des Biologisch-landwirtschaftlichen Instituts Amani. 29. Juli 1905, Nr. 11 12, S. 157.

[3]) H. Thoms: Notizbl. des Kgl. Botan. Gartens und Museums zu Berlin, Bd. III. 1903, S. 170.

[4]) Siehe O. Linde. Apotheker-Zeitung. 1905. Nr. 24. S. 232 u. f.

schaffenheit der erzielten Produkte und Herstellungskosten dieser zu erhalten.

Über einen ersten Versuch nach der erwähnten Richtung hin, der im Sommer 1904 unternommen wurde, habe ich in der XII. Abteilung Pharmazie und Pharmakognosie der 76. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau am 19. September 1904 berichtet.[1]) Als Kulturboden kam der vorhandene sandhaltige Lehmboden in Dahlem, der mehrere Jahre brach gelegen hatte, ohne besondere Vorbereitung in Anwendung. Zum Aussäen diente weißer Mohnsamen. Im Durchschnitt lieferten 100 unreife Mohnkapseln 1.27 g lufttrockenes Opium. Der Gehalt des Opiums an Morphin betrug nur 6.7%.

Gelegentlich meines Berichtes über den Ausfall dieser Versuche stellte ich in Aussicht, Kulturversuche mit Mohnsamen zu wiederholen, den ich dank den freundlichen Bemühungen Herrn Dr. P. Siedlers, Direktors der Chemischen Fabrik J. D. Riedel-Berlin, Aktiengesellschaft, aus Persien und der Türkei erhalten hatte. Es lag mir daran, zu ermitteln, ob aus persischer und türkischer Saat ein morphinreicheres Opium gewonnen werden könnte, als aus weißer und blauer deutscher Saat, wenn alle unter gleichen Kulturbedingungen auf Dahlemer Boden ausgesäet und die Pflanzen zur Entwicklung gebracht wurden. Der sandige Lehmboden wurde gleichmäßig gut mit Kuhdünger gedüngt und diente so vorbereitet zur Aufnahme der Saat.

Die Versuche wurden im Sommer 1905 und im Sommer 1906 vorgenommen. Über das Ergebnis der erhaltenen Resultate berichte ich nachfolgend:

Mohnkulturen in Dahlem im Sommer 1905.

Es gelangten am 27., bzw. 28. April 1905 bei sonnigem, warmem Wetter in mit Kuhdünger gut gedüngten, lehmhaltigen Sandboden die folgenden Mohnsorten zur Aussaat:

1. Samen aus Smyrna, bezeichnet Noires,
2. Samen aus Smyrna, bezeichnet Bigarrés,
3. Samen aus Téhéran (un farsagh de Téhéran),
4. Samen aus Téhéran (trois farsaghs de Téhéran),
5. Samen aus Téhéran (10—12 farsaghs de Téhéran),
6. Samen in Deutschland kultiviert (blauer Mohnsamen),
7. Samen in Dahlem auf gleichem Boden 1904 kultiviert aus Samen, die aus zur Opiumgewinnung benutzten Kapseln gewonnen waren.

Die Sorten 1—6 hatten am 4. Mai bereits Keimblätter getrieben.

1. Ergebnis der Aussaat von Smyrna-Mohn, Noires. (Beete 1 und 2.)

Unter den Samen befinden sich zahlreiche Bruchstücke der Fruchtschale. Die Samen sind zum Teil blau, zum Teil braunschwarz gefärbt.

[1]) Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Bd. II, S. 144, Berlin, Verlag von J. Springer, 1905.

500 ausgezählte Samen wiegen 0.170 g
1000 „ „ „ 0.340 „

Zu 1 kg Samen sind also 2 941 176 Stück erforderlich.

Zur Aussaat dieser Samen dienen zwei Beete, von denen ein jedes 80 cm breit und 13 cm lang ist. Die Beete sind 40 cm voneinander entfernt. Auf jedes Beet werden vier Reihen Mohnsamen ausgesäet und dazu 75 g Mohnsamen benötigt. Die Arbeitszeit für Umgraben der Beete, Abtreten derselben und Säen beträgt 3 Stunden. Es stellte sich heraus, daß der Mohn zu dicht gesäet war, es wurden nahezu zwei Drittel der Pflänzchen Ende Mai wieder herausgezogen.

Der Mohn beginnt am 20. Juni zu blühen und trägt fast durchgehend dunkelrotviolette Blüten, nur ganz vereinzelt weiße Blüten;

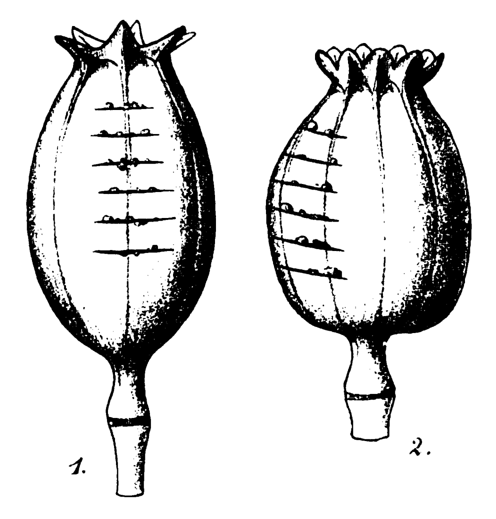


Abb. 1. Beet 1. Smyrna „Noires“.

	1.	2.
Länge der Kapsel	4.5 cm	3.7 cm
Umfang	8.5 „	9.1 „
Durchmesser	2.5 „	2.7 „
Gewicht	9.2 g	10.7 g

Die Kapsel 1 ist unzweckmäßig geritzt.

Höhe der Pflanzen bis zur Spitze der aufrecht stehenden Blüten 40 bis 55 cm. Die Kapseln sind nach etwa zehn Tagen so weit entwickelt, daß die Opiumernte beginnen kann. Das Ritzen wurde mit dem Hesseschen Opiumritzer versucht, später jedoch auf Wunsch der betreffenden Arbeiter mit einem von ihnen selbst hergerichteten Instrument. Dieses besteht aus drei 4 mm voneinander entfernten spitzen Messern, die so gemeinsam mit Bindfaden fest umschnürt werden, daß die Spitzen in eine Linie fallen und nur 2 mm frei herausragen. Mit diesem Instrument werden quer über die unreife Fruchtkapsel Schnitte gezogen, deren Länge etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ der

Kapsel trifft. Es werden mit dem Instrument zwei Schnitte parallel zueinander gemacht, so daß die Kapsel also sechs parallel verlaufende Einschnitte trägt, aus welchen sofort der Milchsaft herausquillt, zuweilen in kleinen Tröpfchen nebeneinander verbleibt, zuweilen aber auch zu einem großen Tropfen sich vereinigt, der bei einigermaßen geschicktem Arbeiten an der Kapsel hängen bleibt und hier eintrocknet. Es wurde auch vergleichend geprüft, ob sich Verschiedenheiten zeigen, wenn ein Längsritzen der Kapsel vorgenommen wird. Die Ausbeute an Opium fällt hierbei, wie leicht verständlich, geringer aus, da beim Querritzen eine größere Zahl Milchsaftschläuche getroffen werden. Es kann daher dem Verfahren des Längsritzens, wie es noch üblich ist und aus dem Grunde angeblich bewirkt wird, um ein Herabfallen der Milchsafttropfen zu ver-

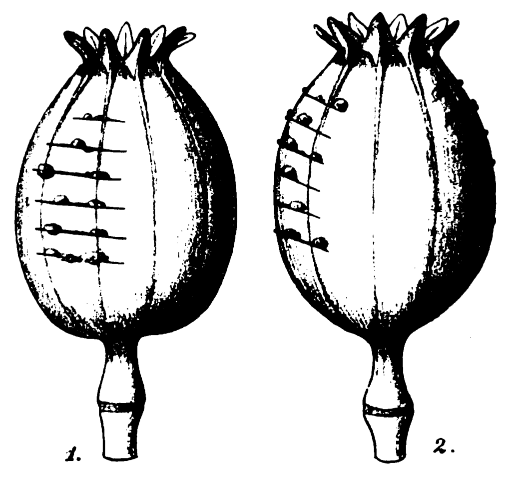


Abb. 2. Beet 2. Smyrna „Noires“.

	1.	2.
Länge der Kapsel	4.0 cm	4.2 cm
Umfang	9.3 „	9.3 „
Durchmesser	3.0 „	2.9 „
Gewicht	11.0 g	11.0 g

hindern, nicht das Wort geredet werden. Die gleichen Kapseln können nach der vorstehend beschriebenen Methode in der Regel an drei aufeinanderfolgenden Tagen geritzt werden, ohne daß dabei die Ausbeute an Opium sich bemerkenswert verringert. Das Ritzen der Kapseln wurde in der Regel abends vorgenommen, das Abnehmen des Opiums am nächstfolgenden Morgen.

Über die Länge, den Umfang, den Durchmesser und das Gewicht der zum Ritzen benutzten Mohnkapseln geben die Erläuterungen zu den Abb. 1 und 2 der Beete 1 und 2 eine Auskunft. Es wurden je zwei der Kapseln in natürlicher Größe abgebildet.

Die dieser Abhandlung beigegebene Ansicht I zeigt das Bild des Mohnfeldes am 25. Juni 1905. Man erblickt den türkischen und persischen

Mohn bereits in voller Blüte, während der ihm zur Rechten vom Beschauer stehende, aus blausamigem deutschen Samen gezogene Mohn, trotzdem sein Alter das gleiche wie das seiner asiatischen Kollegen ist und er auf demselben Boden wie diese sich befindet, in der Entwicklung zurückgeblieben ist. Erst am 8. Juli 1905 (also etwa 14 Tage später) steht er in Blüte, während bei seiner asiatischen Nachbarschaft die Opiumgewinnung bereits in vollem Gange ist (s. Ansicht II). Der deutsche Mohn hat indes zu wesentlich kräftigeren Pflanzen (s. später) sich entwickelt, wogegen Höhe, Ausdehnung, Stärke und Umfang der Blätter des türkischen und persischen Mohns kümmerlich erscheinen.

Die Tabelle I auf Seite 215 berichtet über die Opiumausbeute von Beet 1 und 2.

Es waren insgesamt 8.27 g eines Opiums von hellbrauner Farbe gewonnen worden. Das Opium war nicht mehr klebrig, wohl aber noch plastisch. Sein Gewicht ging nach sechswöchentlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator auf 5.5 g zurück. Diese enthielten noch 5.6% Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 8.27 g bzw. 5.5 g Opium mit 5.6% Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 5 Stunden 2 Minuten.

Bei der Durchsicht der Tabelle bemerkt man, daß die Ausbeute an Opium vom 30. Juni ab ansteigt; sie erreicht ihr Maximum am 4. Juli und fällt dann langsam wieder bis zum 10. Juli.

Bei dem Maximum an Ausbeute wurden bei einstündiger Arbeit (Ritzen und Abnehmen) 2.56 g Opium von 231 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

2. Ergebnis der Aussaat von Smyrna-Mohn, Bigarrés. (Beete 3 und 4.)

Unter den Samen befinden sich zahlreiche Bruchstücke von Fruchtschalen. Die Samen sind zum Teil blau und schwarz, zum Teil weiß und rostgelb gefärbt, die blauen und schwarzen Samen überwiegen; die weißen Samen sind nur in kleinem Prozentsatz anwesend.

Das Verhältnis der einzelnen Samen nach der Farbe stellt sich, wie folgt:

blau	8
rostgelb	5
schwarz	3
weiß	1

500 ausgezählte Samen wiegen	0.170 g
1000 daher	0.340 „

Zu 1 kg Samen sind also 2 941 176 Stück erforderlich.

Zur Aussaat der Samen dienen zwei Beete von gleicher Länge und Breite wie Beete 1 und 2 (s. dort).

Es werden auf beide Beete 120 g Mohnsamen ausgesäet. Die Arbeitszeit für Umgraben der Beete, Abtreten derselben und Säen beträgt 3 Stunden. Von den etwa 20—25 cm hoch entwickelten Pflänzchen werden Ende Mai etwa zwei Drittel wieder herausgezogen.

Tabelle I.

Ausbeute an Opium von Beet 1 und 2.

(Smyrna-Noires.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
30. 6. 05 abends 6 Uhr. T. 30° C. Sonnig	1. 7. 05 morgens 9 Uhr. T. 37° C. Sonnig	141	45	0.04	0.0284	Weil die Ausbeute an Opium noch sehr gering, wurde das erneute Ritzen drei Tage später vorgenommen.
3. 7. 05 abends 5—6 Uhr. T. 26° C. Sonnig	4. 7. 05 morgens 8—10 Uhr. T. 26° C. Sonnig	193	50	2.13	1.1036	98 Mohnköpfe wurd. quer geritzt und ergaben 1.33 g Opium. 95 Mohnköpfe wurd. längsgeritzt und ergaben 0.80 g Opium.
4. 7. 05 abends 4—6 Uhr. T. 28° C. Sonnig	5. 7. 05 morgens 8—9 Uhr. T. 24° C. Bedeckter Himmel	Beet 1 102	30	1.17	1.1471	Quer geritzt.
		Beet 2 108	32	0.55	0.5092	Der Länge nach geritzt.
7. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 17° C. Bedeckter Himmel	8. 7. 05 morgens 8 Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	184	40	1.50	0.8152	Quer geritzt.
8. 7. 05 morgens 9½ Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	8. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 21° C. Sonnig	180	45	1.37	0.7611	Quer geritzt.
10. 7. 05 abends 4—6 Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	11. 7. 05 morgends 8—10 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	385	60	1.51	0.3922	Sämtliche Mohnköpfe waren schon einmal geritzt gewesen.

3. Ergebnis der Aussaat von persischem Mohnsamen. (Beet 5.)

Die Samen waren unter folgender Bezeichnung mir zugegangen: Semences de Pavots de Schah-Abdulazim. Province loin à environ un farsagh de Téhéran. Besorgt von der Pharmacie Garnik Dalguidjia, Téhéran, Avenue Nasrié.

Unter den Samen befinden sich zahlreiche Bruchstücke der Fruchtschale. Die Samen sind weiß.

500 ausgezählte Samen wiegen . . .	0.150 g
1000 daher	0.300 „

Zu 1 kg Samen sind also 3 333 333 Stück erforderlich.

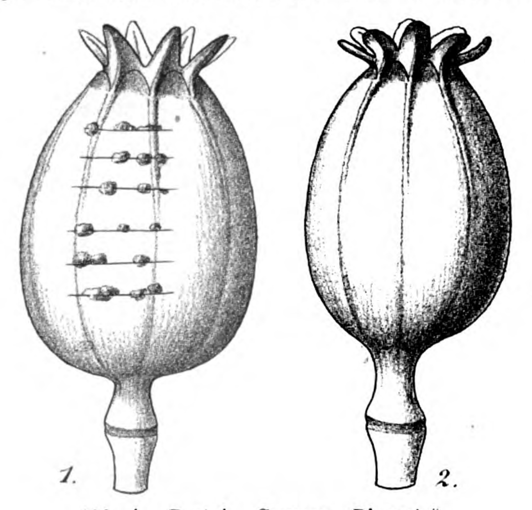


Abb. 4. Beet 4. Smyrna „Bigarrés“.

	1.	2.
Länge der Kapsel	4.6 cm	4.3 cm
Umfang	10.0 „	9.0 „
Durchmesser	3.1 „	2.7 „
Gewicht	11.9 g	10.1 g

Es wird zur Aussaat ein Beet von der Größe wie die vorigen benutzt und in gleicher Weise die Aussaat behandelt. Die Pflanzen haben sich nicht besonders kräftig entwickelt.

Der Mohn beginnt am 20. Juni zu blühen und trägt durchgehends weiße Blüten. Höhe der blühenden Pflanzen 45—60 cm. Die Kapseln sind nach 10 Tagen soweit entwickelt, daß die Opiumernte beginnen kann.

Die Erläuterungen zu Abb. 5 veranschaulichen Länge, Umfang, Durchmesser und Gewicht der zum Ritzen benutzten Kapseln. Die Tabelle III auf Seite 219 berichtet über die Opiumausbeute von Beet 5.

Es waren insgesamt 3.40 g eines Opiums von braunschwarzer Farbe gewonnen worden, dessen Gewicht nach sechswöchentlichem Austrocknen

Tabelle II.

Ausbeute an Opium von Beet 3 und 4.

(Smyrna Bigarrés.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
30. 6. 05 abends 6 Uhr. T. 30° C. Sonnig	1. 7. 05 morgens 9 Uhr. T. 37° C. Sonnig	136	30	0.21	0.1544	
3. 7. 05 abends 5—7 Uhr. T. 26° C. Sonnig	4. 7. 05 morgens 8—10 Uhr. T. 26° C. Sonnig	189	45	1.98	1.0476	
5. 7. 05 abends 4—6 Uhr. T. 28° C. Sonnig	6. 7. 05 morgens 10 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	129	40	1.54	1.1938	3 Stunden nach dem Ritzen starker Regen, der während 10 Stunden anhielt. Das Opium war hierdurch zum Teil ausgewaschen und wurde daher besonders aufbewahrt.
7. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 17° C. Bedeckter Himmel	8. 7. 05 morgens 9 Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	257	58	1.65	0.6420	
8. 7. 05 morgens 9—10 Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	8. 7. 05 abends 5—6 Uhr. T. 21° C. Sonnig	150	30	0.87	0.5800	
10. 7. 05 abends 4—6 Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	11. 7. 05 morgens 8—10 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	319	45	1.32	0.4138	Mohnköpfe schon einmal geritzt.

im Chlorkalziumexsikkator auf 2.08 g zurückging. Diese enthielten noch 4.5 % Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 3.40 g bzw. 2.08 g Opium mit 4.5 % Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen $2^1/_2$ Stunden.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 3. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) berechnet, 2.90 g Opium von 248 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

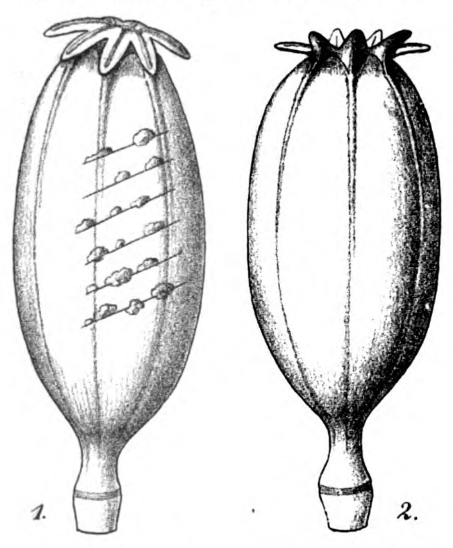


Abb. 5. Beet 5. „Schah Abdulazim“.

	1.	2.
Länge der Kapsel	5.5 cm	5.0 cm
Umfang	8.7 „	8.3 „
Durchmesser	2.5 „	2.5 „
Gewicht	11.6 g	9.9 g

4. Ergebnis der Aussaat von persischem Mohnsamen. (Beet 6.)

Die Samen waren unter folgender Bezeichnung mir zugegangen: Semences de Pavots de Veramine. Province à trois farsaghs de Téhéran. Besorgt von der Pharmacie Garnik Dalguidjia, Téhéran, Avenue Nasrié.

Unter den Samen befinden sich zahlreiche Bruchstücke von Fruchtschalen. Die Samen sind weiß.

500 ausgezählte Samen wiegen	0.160 g
1000 „ „ „	0.320 „

Zu 1 kg Samen sind also 3 125 000 Stück erforderlich.

Es wird zur Aussaat ein Beet von der Größe wie die vorigen benutzt und in gleicher Weise die Aussaat behandelt. Die Pflanzen haben sich nicht besonders kräftig entwickelt.

Der Mohn beginnt am 20. Juni zu blühen und trägt fast durchgehends weiße Blüten, hin und wieder mit dunkelviolettblühenden Pflanzen untermischt. Höhe der blühenden Pflanzen 45—60 cm.

Die Erläuterungen zu der Abb. 6 veranschaulichen Länge, Umfang, Durchmesser und Gewicht der zum Ritzen benutzten Kapseln. Die Tabelle IV auf Seite 222 berichtet über die Opiumausbeute von Beet 6. Es waren insgesamt 3.73 g eines Opiums von braunschwarzer Farbe gewonnen worden, dessen Gewicht nach sechswöchentlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator auf 2.5 g zurückging. Diese enthielten noch 4.3% Feuchtigkeit.

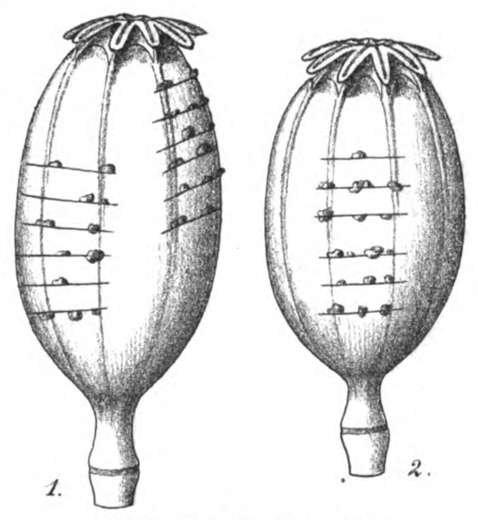


Abb. 6. Beet 6. „Veramine".

	1.	2.
Länge der Kapsel	5.2 cm	4.5 cm
Umfang	8.8 „	8.7 „
Durchmesser	2.7 „	2.65 „
Gewicht	13.4 g	10.0 g

Zur Gewinnung von 3.73 g bzw. 2.50 g Opium mit 4.3% Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 2 Stunden 25 Minuten.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 3. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) berechnet, 3.20 g Opium von 230 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

5. Ergebnis der Aussaat von persischem Mohnsamen. (Beete 7 und 8.)

Die Samen waren unter folgender Bezeichnung mir zugegangen: Semences de Pavots de Schariar. Province à 6—12 farsaghs de Téhéran. Besorgt von der Pharmacie Garnik Dalguidjia, Téhéran, Avenue Nasrié.

Tabelle IV.

Ausbeute an Opium von Beet 6.

(Veramine.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
30. 6. 05 abends 5—7 Uhr. T. 30° C. Sonnig	1. 7. 05 morgens 9—10 Uhr. T. 37° C. Sonnig	61	20	0.29	0.4754	
3. 7. 05 abends 5—6 Uhr. T. 26° C. Sonnig	4. 7. 05 morgens 8—10 Uhr. T. 26° C. Sonnig	115	30	1.62	1.4087	
5. 7. 05 abends 4—6 Uhr. T. 28° C. Sonnig	6. 7. 05 morgens 10 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	78	20	0.50	0.6410	3 Stunden nach dem Ritzen starker Regen, der während 10 Stunden anhielt. Das Opium war hierdurch zum Teil ausgewaschen und wurde daher besonders aufbewahrt.
7. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 17° C. Bedeckter Himmel	8. 7. 05 morgens 9 Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	103	30	0.56	0.5437	
8. 7. 05 morgens 9½ Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	8. 7. 05 abends 6 Uhr. T. 21° C. Sonnig	60	20	0.27	0.4500	
10. 7. 05 abends 4—6 Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	11. 7. 05 morgens 8—10 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	107	25	0.49	0.4579	

Die Tabelle V auf Seite 224 berichtet über die Opiumausbeute von den Beeten 7 und 8.

Es waren insgesamt 4.97 g eines Opiums von braunschwarzer Farbe gewonnen worden, dessen Gewicht nach sechswöchentlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator auf 3.42 g zurückging. Diese enthielten noch 4.3 % Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 4.97 g bzw. 3.42 g Opium mit 4.3 % Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 4 Stunden 25 Minuten.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 3. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) berechnet, 2.24 g Opium von 230 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

6. Ergebnis der Aussaat von blausamigem deutschen Mohn. (Beete 9, 10, 11, 12, 13.)

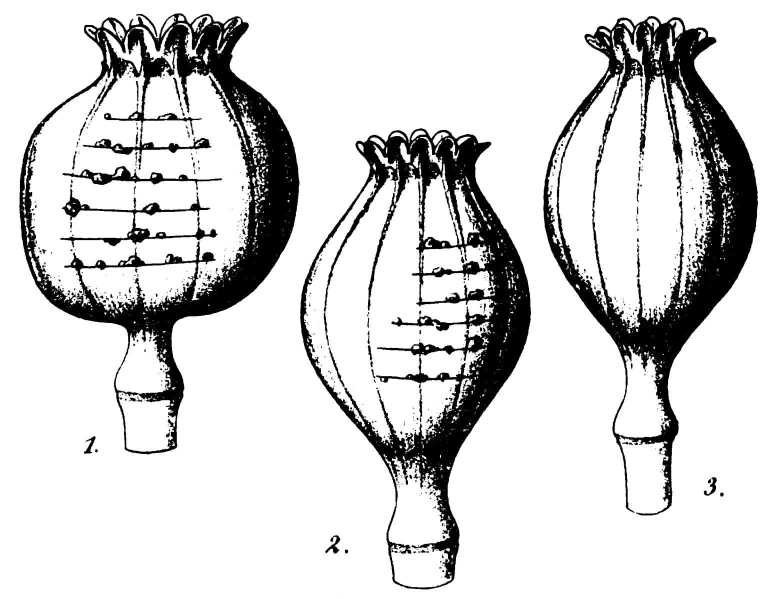


Abb. 8. Beete 9—13. Blausamiger deutscher Mohn.

	1.	2.	3.
Länge der Kapsel	4.0 cm	4.0 cm	4.6 cm
Umfang	11.0 „	9.7 „	9.2 „
Durchmesser	3.7 „	3.0 „	2.8 „
Gewicht	16.5 g	13.0 g	13.0 g

Das Gesamtgewicht des zur Aussaat auf fünf Beete verschiedener Größe benutzten, in Deutschland kultivierten blauen Mohnsamens beträgt 83 g. Unter den Samen, die gleichmäßig blaugrau gefärbt sind, befinden sich nur wenige Bruchstücke der Fruchtschalen.

500 ausgezählte Samen wiegen . . 0.31 g
1000 daher . . . . 0.62 g

Zu 1 kg Samen sind also 1 612 903 Stück erforderlich.

Tabelle VI.

Ausbeute an Opium von den Beeten 9, 10, 11, 12, 13.

(Blausamiger, deutscher Mohn.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
11. 7. 05 abends 4 Uhr. T. 24° C. Sonnig	12. 7. 05 morgens 8 Uhr. T. 18° C. Bedeckter Himmel	92	20	1.75	1.9022	
12. 7. 05 morgens $8^1/_2$ Uhr. T. 18° C. Bedeckter Himmel	12. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 24° C. Sonnig	96	25	1.05	1.0938	Ungeritzte Köpfe, Köpfe teilweise noch jugendlich, das Opium ist stärker angetrocknet, weil der Tag warm, und läßt sich daher schwieriger entfernen.
12. 7. 05 abends 6 Uhr. T. 24° C. Sonnig	13. 7. 05 morgens 7 Uhr. T. 18° C. Bedeckter Himmel	112	30	1.36	1.2143	Köpfe sämtlich schon einmal geritzt.
13. 7. 05 morgens $7^1/_2$ Uhr. T. 18° C. Bedeckter Himmel	13. 7. 05 abends $5^1/_2$ Uhr. T. 18° C. Bedeckter Himmel. Es hatte mehrmals am Tage geregnet	152	40	2.46	1.6184	Köpfe vorher noch nicht geritzt gewesen.
14. 7. 05 morgens 8 Uhr. T. 16° C. Bedeckter Himmel	14. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 17° C. Bedeckter Himmel	112	35	2.02	1.8035	Köpfe schon einmal geritzt gewesen.

(Fortsetzung von Tabelle VI.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
15. 7. 05 morgens 8 Uhr. T. 19° C. Bedeckter Himmel	15. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 21° C. Sonnig	96	30	2.10	2.1875	Köpfe waren noch nicht geritzt.
15. 7. 05 abends 6 Uhr. T. 21° C. Sonnig	16. 7. 05 morgens 9 Uhr. T. 25° C. Sonnig	92	25	1.95	2.1195	Köpfe bereits geritzt gewesen.
17. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 23° C. Sonnig	18. 7. 05 morgens 8½ Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	122	30	2.95	2.4180	Köpfe bisher ungeritzt.
18. 7. 05 morgens 10 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	18. 7. 05 abends 5½ Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	122	35	1.85	1.5164	Köpfe schon einmal geritzt gewesen.

Der Mohn beginnt am 2. Juli zu blühen (an einem sehr heißen Tage, im Schatten Temperatur mittags 38° C).

Die Blüte ist weiß, die Blumenkronblätter tragen am Grunde einen violetten Fleck. Am 9. Juli sind bereits eine größere Zahl Kapseln in der Entwickelung soweit vorgeschritten, daß die Opiumgewinnung beginnen kann. Die Höhe der kräftig entwickelten blühenden Pflanzen beträgt durchschnittlich 1 m.

Die Erläuterungen zu Abb. 8 veranschaulichen Länge, Umfang, Durchmesser und Gewicht der zum Ritzen benutzten Kapseln. Die Tabelle VI auf Seite 227 und 228 berichtet über die Opiumausbeute von den Beeten 9, 10, 11, 12, 13.

Es waren insgesamt 17.49 g eines Opiums von hellbrauner Farbe gewonnen worden, dessen Gewicht nach viermonatlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator 12.85 g betrug. Der Rückstand enthielt noch 5.84% Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 17.49 g, bzw. 12.85 g Opium mit 5.84% Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 4½ Stunden.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 17. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) berechnet, 5.90 g Opium von 244 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

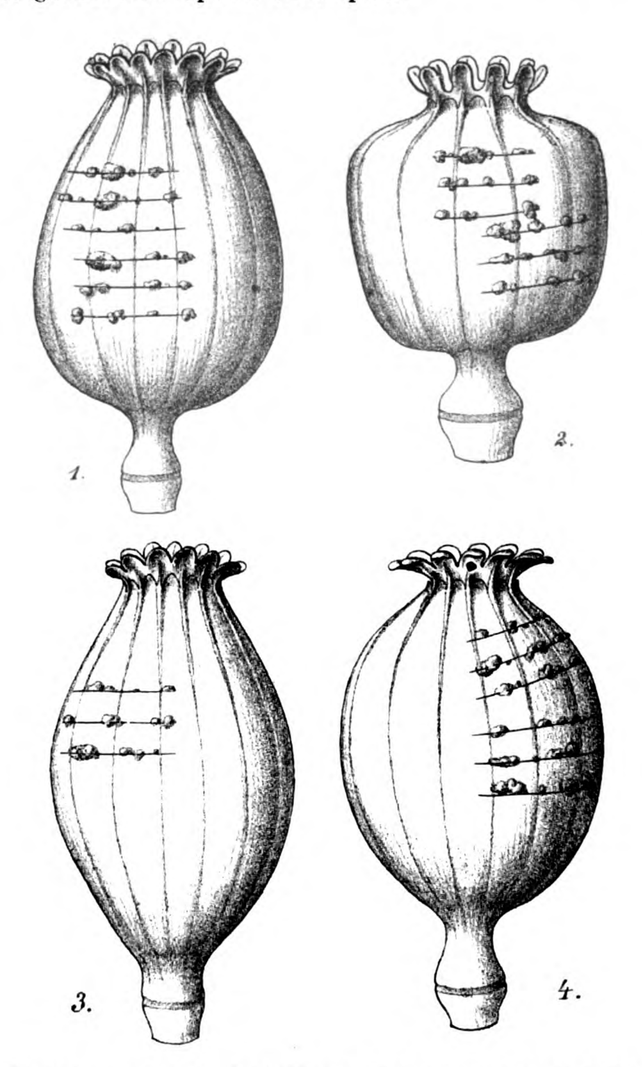


Abb. 9. Beete 14 und 15. Weißsamiger deutscher Mohn, s. S. 230.

	1.	2.	3.	4.
Länge der Kapsel . .	4.7 cm	3.8 cm	5.5 cm	5.0 cm
Umfang	11.0 „	11.3 „	9.9 „	10.2 „
Durchmesser	3.3 „	3.4 „	3.2 „	3.5 „
Gewicht	15.5 g	11.5 g	13.5 g	16.0 g

Tabelle VII.

Ausbeute an Opium von den Beeten 14 und 15.

(Weißsamiger, deutscher Mohn.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
17. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 25° C. Sonnig	18. 7. 05 morgens $7^1/_2$ Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	86	20	1.92	2.2326	
18. 7. 05 morgens 9 Uhr. T. 22° C. Bedeckter Himmel	18. 7. 05 abends 6 Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	78	20	0.82	1.0513	Köpfe schon einmal geritzt.
Wegen anhaltenden Regenwetters am 19., 20. und 21. Juli mußte die Opiumgewinnung unterbleiben.						
21. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 18° C. Bedeckter Himmel	22. 7. 05 morgens 7 Uhr. T. 17° C. Bedeckter Himmel	62	15	2.02	3.2581	Köpfe noch nicht geritzt.
22. 7. 05 morgens 8 Uhr. T. 19° C. Teils bedeckt, teils sonnig	22. 7. 05 abends 6 Uhr. T. 20° C. Teils bedeckt, teils sonnig	62	16	1.86	3.0000	Köpfe bereits geritzt.
24. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 21° C. Bedeckter Himmel	25. 7. 05 morgens $7^1/_2$ Uhr. T. 16° C. Bedeckter Himmel	126	40	3.55	2.8174	Köpfe noch ungeritzt. In der Nacht hatte es heftig geregnet. Das Opium hatte eine sehr weiche Konsistenz.
25. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 20° C. Bedeckter Himmel	26. 7. 05 morgens 7 Uhr. T. 18° C. Bedeckt	124	40	3.40	2.7419	Köpfe schon einmal geritzt. Es war in der Nacht Regen gefallen. Konsistenz sehr weich.

(Fortsetzung von Tabelle VII.)

Tag und Stunde des Ritzens und Temperatur	Tag und Stunde des Opiumabnehmens und Temperatur	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
26. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 24° C. Sonne	27. 7. 05 7½ Uhr. T. 21° C. Sonne	68	20	1.55	2.2794	Köpfe ungeritzt. Konsistenz halbweich.
27. 7. 05 morgens 8 Uhr. T. 21° C. Sonne	27. 7. 05 abends 5 Uhr. T. 26° C. Sonne	62	20	0.60	0.9678	Schon geritzt. Konsistenz fest.

7. Ergebnis der Aussaat von weißem deutschen Mohnsamen. (Beete 14 und 15.)

Diese Mohnsamen waren von Mohnfrüchten gewonnen, die zur Opiumgewinnung im Jahre 1904 in Dahlem gedient hatten. Gesamtgewicht der Aussaat 65 g.

500 ausgezählte Samen wiegen . . 0.23 g
1000 daher . . . . 0.46 „

Zu 1 kg Samen sind also 2 173 913 Stück erforderlich.

Der Mohn beginnt am 5. Juli zu blühen. Die Blüten sind wie die des blausamigen Mohns zum größten Teil weiß, die Blumenkronblätter besitzen am Grunde einen violetten Fleck. Es finden sich aber auch viele rosablühende Pflanzen auf den Beeten. Höhe der blühenden Pflanzen im Durchschnitt 1 m. Die Opiumgewinnung kann am 15. Juli beginnen; sie wird vorgenommen zuerst am 17. Juli abends.

Die Erläuterungen zu Abb. 9 (s. S. 228) veranschaulichen Länge, Umfang, Durchmesser und Gewicht der zum Ritzen benutzten Kapseln. Die Tabelle VII auf Seite 229 und 230 berichtet über die Opiumausbeute von den Beeten 14 und 15.

Es waren insgesamt 15.72 g eines Opiums von hellbrauner Farbe gewonnen, dessen Gewicht nach viermonatlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator 10 g betrug. Der Rückstand enthielt noch 5.6% Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 15.72 g, bzw. 10 g Opium mit 5.6% Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 3 Stunden 11 Minuten.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 21. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen)

berechnet, 8.08 g Opium von 248 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

Mohnkulturen in Dahlem im Sommer 1906.

Es wurden im Sommer 1906 erneut Mohnkulturen vorgenommen, und zwar von türkischem, blausamigem deutschen und weißsamigem deutschen Mohn. Die zur Aussaat dienenden Samen waren das Jahr vorher in Dahlem geerntet worden. Der Boden wurde mit Kuhdung gut gedüngt. Der blausamige Mohn gelangte zur Aussaat auf einem Felde, welches das Jahr zuvor mit französischer Petersilie bestanden war.

1. Ergebnis der Aussaat von türkischem Mohn.

Es wurden 53 g Samen auf sechs kleine Beete, deren jedes 7.70 m lang und 60 cm breit war, Ende April ausgesäet. Zum Aussäen diente die Sorte Smyrna Noires, geerntet in Dahlem von der Kultur des Vorjahres. Die Samen waren teils blau, teils braun.

Der Mohn, welcher sich gut und kräftig im Gegensatze zum Vorjahre entwickelt hatte, begann am 18. Juni zu blühen. Die Farbe der Blüten war fast durchgängig ein dunkles Rotviolett. Sehr vereinzelt zeigten sich weiße Blüten. Auf 1 qm befinden sich etwa 150 Mohnköpfe.

Mit dem Ritzen der Mohnkapseln wurde am 28. Juni begonnen. Es wurde morgens zwischen 7 und 9 Uhr geritzt und nachmittags zwischen 4 und 7 Uhr der gut an- und ausgetrocknete Saft abgenommen. Die Art des Ritzens war die gleiche wie die des Vorjahres.

Die Ansicht III zeigt das mit dem Mohn bestellte ovale Feld von einem Fenster des zweiten Obergeschosses des Pharmazeutischen Instituts aus. Im Hintergrund erblickt man die Gewächshäuser und das Alpinum des neuen Botanischen Gartens der Universität. Ansicht IV und V veranschaulichen die zum Teil schon in Blüte befindlichen Mohnfelder aus größerer Nähe. Das auf Ansicht IV sichtbare Gebäude ist der eine Flügel des neuen Botanischen Museums, in welchem das große Herbarium der Universität untergebracht ist; auf Ansicht V sieht man einen Teil des Pharmazeutischen Instituts. Ansicht VI zeigt das Mohnfeld Anfang Juli. Mehrere Institutsdiener sind mit der Opiumgewinnung aus Kapseln des in der Mitte des Feldes befindlichen türkischen Mohns beschäftigt, während zur Linken des letzteren der blausamige Mohn sich erst gerade in voller Blüte befindet und im Vordergrunde der weißsamige Mohn zum Blühen eben ansetzt.

Die Tabelle VIII auf Seite 232 und 233 berichtet über die Ausbeute an Opium aus türkischem Mohn.

Es wurden insgesamt 21.90 g Opium gewonnen, dessen Gewicht nach viermonatlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator auf 17 g zurückging. Feuchtigkeitsverlust also 22.37 %, der Rest enthielt noch 4.025 % Feuchtigkeit. Zur Gewinnung von 21.90 g, bzw. 17 g Opium mit 4.025 % Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 16 Stunden 4 Minuten.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 2. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen)

Tabelle VIII.

Ausbeute an Opium aus türkischem Mohn.

Datum und Temperatur beim Ritzen	Datum und Temperatur beim Abnehmen	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
28. 6. 06 morgens. T. 23° C. Sonne	28. 6. 06 nachmittags. T. 30° C. Sonne	110	37	1.40	1.2727	
29. 6. 06 morgens. T. 21° C. Es zog alsbald ein Gewitter mit heftigen Regengüssen von $^1/_4$ Std. Dauer auf	29. 6. 06 nachmittags. T. 26° C. Sonne	150	42	0.80	0.5333	
1. 7. 06 morgens. T. 20° C. Sonne	1. 7. 06. abends. T. 23° C. Bewölkt	260	75	3.30	1.2692	
2. 7. 06 morgens. T. 20° C. Bewölkt	2. 7. 06 nachmittags. T. 22° C. Bewölkt	62	15	0.95	1.5323	
4. 7. 06 morgens. T. 20° C. Bewölkt.	4. 7. 06 nachmittags. T. 23° C. Regen	160	50	1.75	1.0938	
6. 7. 06 morgens. T. 18° C. Bewölkt	6. 7. 06 nachmittags. T. 21° C. Kurz vor dem Abnehmen ein Regenguß	363	95	2.40	0.6611	
8. 7. 06 morgens. T. 21° C. Bewölkt	8. 7. 06 nachmittags. T. 21° C. Sonne	395	80	1.80	0.4557	
9. 7. 06 morgens. T. 26° C. Sonne	9. 7. 06 nachmittags. T. 26° C. Sonne	842	150	4.00	0.4751	

(Fortsetzung von Tabelle VIII.)

Datum und Temperatur beim Ritzen	Datum und Temperatur beim Abnehmen	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
10. 7. 06 morgens. T. 22° C. Bewölkt	10. 7. 06 nachmittags. T. 25° C. Sonne	1025	225	2.40	0.2341	
11. 7. 06 morgens. T. 27° C. Sonne	11. 7. 06 abends. T. 25° C. Sonne	948	115	2.00	0.2109	
13. 7. 06 morgens. T. 16° C. Bewölkt	13. 7. 06 abends. T. 15° C. Bewölkt	456	80	1.10	0.2412	

berechnet, 3.80g **Opium von 248 Mohnköpfen** gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

Von den geritzten Kapseln wurden die Samen am 2. August 1906 gesammelt.

Hierbei wurde festgestellt, daß ein Teil der Früchte blauen, ein anderer Teil braunen Samen enthielt, in wenigen Früchten waren sowohl blaue wie braune Samen enthalten.

Gesamtgewicht der Samen 2.518g, davon rein blau 1.270kg, rein braun 1.060kg, gemischt 188g.

2. Ergebnis der Aussaat von blausamigem Mohn.

Es wurden 77g Samen auf 13 Beete verschiedener Größe Ende April ausgesäet. Die Fläche des mit Mohn bestandenen Feldes betrug 62.1qm. Der Mohn begann am 26. Juni zu blühen. Blüten meist weiß. Blumenkronblätter an der Basis mit violettem Fleck. Pflanzen gut entwickelt, 1 m und darüber hoch. Auf 1qm befinden sich bis 180 Mohnköpfe.

Am 6. Juli wurde mit dem Ritzen begonnen, und zwar morgens zwischen 7 und 9 Uhr; Abnahme des Opiums nachmittags zwischen 4 und 7 Uhr. Die Art des Ritzens war die gleiche wie die des Vorjahres.

Die Tabelle IX auf Seite 234 berichtet über die Ausbeute an Opium aus blausamigem Mohn.

Es wurden insgesamt 68.15g Opium gewonnen, dessen Gewicht nach viermonatlichem Austrocknen im Chlorkalziumexsikkator auf 57.50g zurückging. Der Rest enthielt noch 3.71% Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 68.15g, bzw. 57.50g Opium mit 3.71% Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 52 Stunden und 15 Minuten.

Tabelle IX.

Ausbeute an Opium aus blausamigem Mohn.

Datum und Temperatur beim Ritzen	Datum und Temperatur beim Abnehmen	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
6. 7. 06. T. 18° C. Trübe	6. 7. 06. T. 21° C. Trübe	1112	240	7.7	0.6924	Viele Köpfe geben überhaupt keinen Milchsaft.
8. 7. 06. T. 21° C. Trübe	8. 7. 06. T. 21° C. Sonne	1365	360	8.9	0.6520	
9. 7. 06. T. 26° C. Sonne	9. 7. 06. T. 26° C. Sonne	1765	420	11.1	0.6289	
10. 7. 06. T. 22° C. Trübe	10. 7. 06. T. 25° C. Sonne	2389	450	10.0	0.4186	
11. 7. 06. T. 27° C. Sonne	11. 7. 06. T. 25° C. Sonne	2643	450	13.2	0.4994	
13. 7. 06. T. 16° C. Bewölkt	13. 7. 06. T. 15° C. Bewölkt	2262	450	6.3	0.2785	
17. 7. 06. T. 18° C. Trübe	17. 7. 06. T. 19° C. Trübe	968	270	4.4	0.4545	
18. 7. 06. T. 22° C. Sonne	18. 7. 06. T. 30° C. Sonne	1757	255	3.6	0.2049	
2. 8. 06. T. 24° C. Sonne	2. 8. 06. T. 28° C. Sonne	318	120	2.1	0.6604	Köpfe noch ungeritzt.
3. 8. 06. T. 23° C. Sonne	3. 8. 06. T. 35° C. Sonne	308	120	0.85	0.2759	

Tabelle X.

Ausbeute an Opium aus weißsamigem deutschen Mohn.

Datum und Temperatur beim Ritzen	Datum und Temperatur beim Abnehmen	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
13. 7. 06. T. 15° C. Trübe	13. 7. 06. T. 16° C. Trübe	1644	330	6.70	0.4075	
14. 7. 06. T. 15° C. Wolkig	14. 7. 06. T. 23° C. Sonne	1712	390	9.20	0.5374	
17. 7. 06. T. 18° C. Wolkig	17. 7. 06. T. 19° C. Wolkig	1465	255	9.10	0.6212	
18. 7. 06. T. 22° C. Sonne	18. 7. 06. T. 30° C. Sonne	1984	435	14.20	0.7157	
19. 7. 06. T. 29° C. Sonne	19. 7. 06. T. 32° C. Sonne	1986	420	10.80	0.5438	
21. 7. 06. T. 20° C. Sonne	21. 7. 06, T. 17° C. Wolkig	1884	390	4.60	0.2442	Die Mehrzahl der Köpfe war bereits mehrfach geritzt.
23. 7. 06. T. 23° C. Wolkig	23. 7. 06. T. 27° C. Sonne	2042	450	5.60	0.2742	
24. 7. 06. T. 26° C. Wolkig	24. 7. 06. T. 29½° C. Sonne	1845	375	6.10	0.3306	Die Zahl der noch ungeritzten Köpfe etwas größer.
26. 7. 06. T. 23° C. Sonne	26. 7. 06. T. 25° C. Sonne	1724	390	9.89	0.5685	Ungefähr die Hälfte der Köpfe noch ungeritzt.
28. 7. 06. T. 23° C. Sonne	28. 7. 06. T. 27° C. Sonne	1465	375	8.00	0.5461	Ungefähr die Hälfte der Köpfe noch ungeritzt.
28. 7. 06. T. 22° C. Sonne	28. 7. 06. T. 24° C. Trübe	1168	225	3.10	0.2654	

(Fortsetzung von Tabelle X.)

Datum und Temperatur beim Ritzen	Datum und Temperatur beim Abnehmen	Anzahl der geritzten Mohnköpfe	Arbeitszeit für Ritzen und Abnehmen	Ausbeute an Opium	Ausbeute an Opium bezogen auf 100 Mohnköpfe	Bemerkungen
			Min.	g	g	
31. 7. 06. T. 24° C. Sonne	31. 7. 06. T. 33° C. Sonne	1068	240	2.00	0.1957	
14. 8. 06. T. 24° C. Sonne	14. 8. 06. T. 32° C. Sonne	280	135	1.25	0.4465	Die meisten Köpfe sind noch ungeritzt.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 6. Juli erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) berechnet, 1.92 g Opium von 278 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

Von den geritzten Kapseln wurden die Samen Mitte August 1906 gesammelt. Gewonnen 7.220 kg.

3. Ergebnis der Aussaat von weißem deutschen Mohnsamen.

Es wurden 100 g auf 16 kleinere Beete verschiedener Größe Ende April ausgesäet. Da der Mohn nur teilweise aufgegangen war, wurden noch einmal Mitte Mai 50 g Samen nachgesäet. Die Fläche des mit diesem Mohn bestandenen Feldes betrug 77.6 qm.

Der Mohn begann am 3. Juli zu blühen; Blüten verschiedenfarbig, Pflanzen gut entwickelt, etwa 1 m hoch. Auf 1 qm befinden sich etwa 120 Mohnköpfe. Das Ritzen der Kapseln wurde morgens zwischen 7 und 9 Uhr vorgenommen, das Abnehmen des Opiums geschah nachmittags zwischen 4 und 7 Uhr. Die Art des Ritzens war die gleiche wie die des Vorjahres.

Die Tabelle X auf Seite 235 und 236 berichtet über die Ausbeute an Opium aus weißsamigem deutschen Mohn.

Es wurden insgesamt 90.45 g Opium gewonnen, das nach viermonatlichem Trocknen im Chlorkalziumexsikkator auf 78.50 g zurückgegangen war. Feuchtigkeitsverlust also 13.21 %, der Rest enthielt noch 4.49 % Feuchtigkeit.

Zur Gewinnung von 90.45 g, bzw. 78.50 g Opium mit 4.49 % Feuchtigkeit waren erforderlich gewesen 73 Stunden 50 Minuten.

Das Maximum der Ausbeute wurde am 18. Juni erreicht. An diesem Tage wurden, auf einstündige Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) berechnet, 1.96 g Opium von 274 Mohnköpfen gesammelt. Über den Alkaloidgehalt des gewonnenen Opiums siehe später.

Von den geritzten Köpfen wurden die Samen zwischem dem 10. und 20. August abgenommen.

Gesamtgewicht der gewonnenen Mohnsamen 3.500 kg.

Ausbeute der Dahlemer Mohnkulturen an Opium in den Jahren 1905 und 1906.

In den nachfolgenden Tabellen XI, XII und XIII ist die während der Sommermonate der Jahre 1905 und 1906 in Dahlem erzielte Ausbeute an Opium aus den einzelnen Mohnsorten übersichtlich zusammengestellt. Tabelle XI enthält Angaben darüber, wieviel lufttrockenes Opium in einer Stunde Arbeitszeit, die sowohl für das Ritzen der Mohnköpfe wie für das Abnehmen des angetrockneten Milchsaftes nötig war, erzielt wurde, und zwar im Durchschnitt wie im Maximum. Für die Anzahl der innerhalb einer Arbeitsstunde geritzten und von Opium befreiten Mohnköpfe wurde ein Mittelwert berechnet und weiterhin die Menge Opium festgestellt, die von 100 Mohnköpfen im Durchschnitt wie im Maximum erhältlich war. In Tabelle XII ist die Anzahl der einfach oder mehrfach geritzten Kapseln der einzelnen Mohnsorten aufgeführt, die Fläche Landes, auf welcher sie sich befanden, die Gesamtmenge Opium, die daraus gewonnen wurde, der Wassergehalt, welchen das Opium enthielt, und die dem wasserhaltigen Opium entsprechende Menge völlig wasserfreien Opiums. Tabelle XIII berichtet über die Mengen völlig wasserfreien Opiums aus Ritzfurchen von 100 Mohnköpfen stammend, sowie über die sich aus 250 Mohnköpfen berechnende Menge wasserfreien Opiums. Die Zahl 250 ist der Mittelwert der Mohnköpfe, die innerhalb einer Arbeitsstunde geritzt und vom Opium befreit werden können.

In den Angaben der Literatur über die Ausbeute an Opium ist diese meist auf die Fläche Landes bezogen, von welcher sie erzielt wurde, in einigen Fällen auch indes auf die Zahl der Mohnköpfe, die durch Anritzen zur Milchsaftgewinnung Verwendung fanden. Fast kaum entdeckt man verläßliche Angaben, welche Arbeitszeit zum Anritzen der Mohnkapseln und zum Abnehmen des angetrockneten Milchsaftes erforderlich war, um ein bestimmtes Quantum, z. B. 1 kg Opium zu liefern. Noch mehr versagt die Literatur über den Wassergehalt des gewonnenen Opiums, und so lassen denn die auffindbaren Zahlen über die Ausbeute an Opium einen Vergleich untereinander gar nicht zu. Vor allem muß, um einen solchen zu ermöglichen, der Feuchtigkeitsgehalt der einzelnen Produkte genau berücksichtigt werden. Welch großen Schwankungen dieser bei dem lufttrockenen Opium unterworfen sein kann, lehren die Zahlen der Rubrik 5 der Tabelle XII. Wir ersehen hieraus, daß der Wassergehalt des lufttrockenen Opiums zwischen 17.11% und 41.57% schwanken kann.

Werden, wie dies in Dahlem im Jahre 1905 geschah, die Mohnkapseln am Abend geritzt und wird das angetrocknete Opium am nächstfolgenden Morgen abgenommen, so ist der Feuchtigkeitsgehalt aus leicht begreiflichen Gründen ein wesentlich höherer, als wenn, wie im Jahre 1906 in Dahlem, das Ritzen der Mohnköpfe morgens stattfand und am Abend desselben Tages das Opium abgeschabt wurde. Denn in unseren Breitegraden sind die Sommernächte meist kühl, und es kann deshalb der Wassergehalt des Milchsaftes nicht in so erheblichem Maße verdunsten, wie während eines sonnigen und warmen Tages.

Tabelle XI.

Jahr und Bezeichnung der Mohnsorte	1 Stunde Arbeitszeit (Ritzen und Abnehmen) liefert lufttrockenes Opium		In einer Arbeitsstunde sind Mohnköpfe geritzt und vom Opium befreit im Mittel	100 Mohnköpfe liefern Opium	
	im Durchschnitt	im Maximum		im Durchschnitt	im Maximum
	g	g		g	g
1905					
Smyrna „Noires" . . .	1.64	2.56	256	0.68	1.1471
Smyrna „Bigarrés" . .	1.83	2.31	285	0.67	1.1938
Schah Abdulazim . . .	1.36	2.90	216	0.57	1.1694
Veramine	1.54	3.20	217	0.66	1.4087
Schariar	1.13	2.24	218	0.47	1.0616
Blausamiger deutscher Mohn	3.88	5.90	221	1.76	2.4180
Weißsamiger deutscher Mohn	4.94	8.08	209	2.29	3.2580
1906					
Smyrna „Noires" . . .	1.36	3.80	296	0.72	1.5323
Blausamiger Mohn . . .	1.30	1.92	285	0.44	0.6924
Weißsamiger Mohn . .	1.22	1.96	274	0.44	0.7157

Im Jahre 1904 hatte ich festgestellt, daß 100 Mohnköpfe im Durchschnitt 1.27 g lufttrockenes Opium liefern.

Tabelle XII.

Bezeichnung der Mohnsorte	Gesamtzahl der einfach oder mehrfach geritzten Mohnköpfe	Quadratmeter der die betreffende Mohnsorte tragenden Erdfläche	Ergaben lufttrockenes Opium	Dieses Opium enthielt Wasser	Daher Ausbeute an völlig wasserfreiem Opium
			g	%	g
1905					
Smyrna „Noires" . . .	1 293	20.80	8.27	37.22	5.1920
Smyrna „Bigarrés" . .	1 180	20.80	7.57	40.95	4.4700
Schah Abdulazim . . .	540	10.40	3.40	41.57	1.9864
Veramine	524	10.40	3.73	35.85	2.3925
Schariar	965	20.80	4.97	34.15	3.2730
Blausamiger deutscher Mohn	996	19.00	17.49	30.82	12.0996
Weißsamiger deutscher Mohn	668	9.20	15.72	39.95	9.4400
1906					
Smyrna „Noires" . . .	4 771	27.72	21.90	25.50	16.3158
Blausamiger deutscher Mohn	14 887	62.10	68.15	18.75	55.3700
Weißsamiger deutscher Mohn	20 267	77.60	90.45	17.11	74.9754

Tabelle XIII.

Bezeichnung der Mohnsorte	Gesamtzahl der einfach oder mehrfach geritzten Mohnköpfe	Von 100 Mohnköpfen wurden wasserfreies Opium erhalten	Bei einstündiger Arbeitszeit wurden von durchschnittlich 250 Mohnköpfen wasserfreies Opium erhalten
		g	g
1905			
Smyrna „Noires"	1293	0.4015	1.0038
Smyrna „Bigarrés"	1180	0.3788	0.9470
Schah Abdulazim	540	0.3679	0.9198
Veramine	524	0.4566	1.1415
Schariar	965	0.3392	0.8480
Blausamiger deutscher Mohn	996	1.2148	3.0370
Weißsamiger deutscher Mohn	668	1.4132	3.5330
1906			
Smyrna „Noires"	4771	0.3420	0.8550
Blausamiger deutscher Mohn	14887	0.3719	0.9298
Weißsamiger deutscher Mohn	20267	0.3699	0.9248

Es mag übrigens bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß die Witterungsverhältnisse der beiden Jahre 1905 und 1906 in der Umgebung von Berlin für eine Opiumgewinnung ganz besonders günstige waren, denn die Tage, während welcher die Mohnköpfe für die Milchsaftgewinnung sich geeignet zeigten, waren meist trocken und warm.

Wie durch Versuche in Dahlem festgestellt werden konnte, läßt sich unter Anwendung des vorstehend näher beschriebenen Verfahrens eine Mohnkapsel an drei aufeinanderfolgenden Tagen ritzen, ohne daß die jeweiligen Tagesausbeuten an Milchsaft unter sich erhebliche Verschiedenheiten aufweisen. Wenn daher bei den Angaben der Literatur nicht gesagt ist, ob die von einer Mohnkapsel gewonnene Ausbeute an Opium die durch einmaliges oder mehrmaliges, also erschöpfendes Ritzen erhaltene ist, so entbehren auch hier wieder die Angaben jeglichen Wertes, da sie keinen Vergleich zulassen.

Bringt man die Opiumausbeute zu der mit Mohnköpfen bestandenen Fläche Landes in Beziehung, so wurden, wie aus Tabelle XII hervorgeht, in Dahlem die besten Resultate im Jahre 1905 und 1906 mit weißsamigem deutschen Mohn erhalten:

1905: Von 9.20 qm Erdfläche wurden 9.44 völlig trockenes Opium gewonnen. Zur Erzielung von 1 kg eines solchen Opiums sind daher erforderlich 974.57 qm Landes. Ein preußischer Morgen (= 2553.23 qm) würde daher **2.62** kg und ein württembergischer Morgen (= 3151.75 qm) **3.23** kg wasserfreies Opium liefern. Nimmt man als Wassergehalt für von den Kapseln entferntes lufttrockenes Opium den Mittelwert von 25 % an, so würde

1 preußischer Morgen = rund **3½** kg,

1 württembergischer = **4.32** kg lufttrockenes Opium liefern können.

1906: Von 77.6 qm Erdfläche wurden 74.9754 g völlig trockenes Opium gewonnen. Zur Erzielung von 1 kg eines solchen Opiums sind daher erforderlich rund 1035 qm Landes.

1 preußischer Morgen würde daher **2.46** kg und

1 württembergischer Morgen **3.04** kg wasserfreien Opiums ergeben. Nimmt man als Wassergehalt für von den Kapseln entferntes lufttrockenes Opium den Mittelwert von 25% an, so würde

1 preußischer Morgen = **3.28** kg,

1 württembergischer Morgen = **4.05** kg lufttrockenes Opium liefern.

Jobst[1]) berichtet, daß die Kulturversuche in Württemberg von einem württembergischen Morgen 4—5 kg Opium ergeben haben. Die Dahlemer Ergebnisse würden also hinsichtlich ihrer Opiumausbeute aus weißsamigem deutschen Mohn den Württemberger Verhältnissen nicht nachstehen, vorausgesetzt, daß die von Jobst angegebenen Zahlenwerte sich auf frisch gewonnenes Opium mit etwa 25% Wassergehalt beziehen.[2])

Bringt man die Opiumausbeute zu der Zahl der Mohnkapseln in Beziehung, so finden sich darüber in der Literatur die folgenden Angaben:

Flückiger[3]) sagt, daß eine Mohnkapsel in Kleinasien ungefähr 0.02 g Opium zu liefern vermag, nach Payen[4]) ergibt eine Kapsel in Algier 0.05 g, nach Decharmes[5]) in Frankreich 0.014 g, nach Desaga[6]) in Süddeutschland 0.075 g Opium. Linde[7]) gibt in seinem Aufsatz über die Opiumgewinnung die in Berg-Garckes Pharmakognosie, V. Auflage, 1879, S. 492 enthaltene Aufzeichnung wieder, derzufolge in Armenien, indem man das Anschneiden bis zur Erschöpfung der Früchte fortsetzt, von einem Mohnkopf ungefähr 0.8 g Opium erhalten werden. Diese Zahl muß wohl auf einem Druckfehler oder Irrtum beruhen, denn so hohe Werte sind in keinem anderen Lande erreicht worden. Die Maximalausbeute in Dahlem aus weißsamigem deutschen Mohn betrug im Jahre 1905 aus einer Kapsel bei einmaligem Ritzen 0.03258 g feuchtes Opium mit etwa 40% Wassergehalt (siehe Tabelle XI und XII). Nimmt man an, daß ein dreimaliges Ritzen der Kapsel bewirkt wird, und daß die Ausbeute an Opium stets die gleiche ist — die vorliegenden Erfahrungen berechtigen zu dieser Annahme —, so würde eine Kapsel im Maximum 0.09774 g Opium mit 40% Wasser oder 0.059 g wasserfreies Opium liefern können.

---

[1]) loc. cit.

[2]) Einer an mich gelangten freundlichen Privatmitteilung des Herrn Hofrats Dr. O. Hesse in Feuerbach-Stuttgart vom 26. Februar 1907 entnehme ich, daß das in Württemberg gewonnene Opium bedeutend reicher an Morphium ist als das in Dahlem gewonnene. Die von Jobst mitgeteilten Analysen bezögen sich auf lufttrockenes Opium, wie es vor ca. 30 Jahren an die Apotheken abgegeben worden sei; es habe etwa 8% Feuchtigkeit enthalten.

[3]) Pharmakognosie, III. Aufl., 1891.

[4]) loc. cit. Nr. 6.

[5]) loc. cit. Nr. 7.

[6]) loc. cit. Nr. 13.

[7]) Apotheker-Zeitung, 1905, S. 237.

Es muß aber ganz besonders hervorgehoben werden, daß diese Zahl die Maximalausbeute darstellt, die in Dahlem überhaupt erreicht wurde, und daß in den meisten Fällen, wie aus den vorliegenden Tabellen hervorgeht, weit geringere Werte nur erhalten werden konnten. Man wird berechtigt sein, hieraus den Schluß zu ziehen, daß für den Anbau von Mohn zwecks Opiumgewinnung für norddeutsche Verhältnisse sich der weißsamige deutsche Mohn am meisten empfehlen würde, da auch der Alkaloidgehalt dieses Opiums nichts zu wünschen übrig läßt (siehe darüber später!).

Daß aber auch die Ausbeute an Opium aus weißsamigem deutschen Mohn großen Schwankungen an ein und demselben Ort unterworfen sein kann, darüber hat mich besonders ein Vergleich der Opiumausbeuten im Jahre 1905 und 1906 belehrt. 1906 wår in Dahlem trotz der trockenen, warmen Witterung ein schlechtes Opiumjahr. Ein Blick auf die Tabellen XI, XII und XIII bestätigt diese Behauptung. Sowohl die Opiumausbeute aus weißsamigem wie aus blausamigem deutschen Mohn war eine viel geringere als im Vorjahre. Und zwar ohne ersichtlichen Grund. Das Ritzen der Mohnkapseln am Morgen und Abnehmen des Opiums am Abend im Gegensatz zum Vorjahre, in welchem das Ritzen der Kapseln am Abend bewirkt und das Opium am nächstfolgenden Morgen gewonnen wurde, trug an den schlechten Ausbeuten, wie Kontrollversuche bewiesen, keine Schuld.

Der weißsamige Mohn wurde allerdings auf derselben Stelle ausgesäet, wie im Jahre 1905 der blausamige Mohn, doch war das Erdreich vorher mit Kuhdung gut gedüngt worden; der weißsamige Mohn des Jahres 1906 wurde auf gut gedüngtem Boden ausgesäet, auf welchem im Vorjahre französische Petersilie gestanden hatte. Sowohl der weißsamige wie blausamige Mohn hatten sich im Jahre 1906 kräftig und normal entwickelt und reichen Fruchtansatz gezeigt, doch die beim Ritzen austretende Menge Milchsaft war gegenüber dem Vorjahre eine sehr viel geringere. Viele Kapseln lieferten überhaupt keinen Milchsaft. Wie diese Erscheinung zu erklären ist, weiß ich nicht. Wenn dennoch aus dem Mohnfeld mit weißsamigem Mohn von 77.6 qm Erdfläche 74.9754 g wasserfreien Opiums gewonnen werden konnten, so war dies nur durch völlige Erschöpfung der Mohnkapseln an Milchsaft möglich; es wurde aus ihnen durch wiederholtes Ritzen fast die Gesamtmenge des vorhandenen Milchsaftes herausgeholt. Das konnte allerdings nur geschehen auf Kosten vermehrter Arbeitskraft, und dadurch stand das Opium des Jahres 1906 in Dahlem sehr viel teurer ein als das des Jahres 1905.

Hieraus ergibt sich, daß bei Rentabilitätsberechnungen für die Opiumgewinnung gar nicht die Ausbeute an Opium zugrunde gelegt werden darf, die aus einer bestimmten Fläche Landes erhältlich ist, sondern einzig und allein die Zeitdauer, während welcher sie gewonnen wurde.

Bei vorsichtig geleitetem Anritzen der Kapseln erleidet die Entwickelung der Mohnsamen sowohl in qualitativer wie quantitativer Hinsicht keinen Schaden. Die aus den zwecks Opiumgewinnung geritzten Kapseln nach ihrer Ausreifung gewonnenen Samen besaßen die normale Beschaffenheit.

Die weißen Samen lieferten mit Sand zerrieben und im Soxhlet mit Äther extrahiert 46.89% fettes Öl; nach einmaligem Aufnehmen des Öles mit Petroläther und Verdunsten des letzteren hinterblieben 46.36% Öl. Dieses besaß die Jodzahl 134.1.

Die blauen Samen, wie vorstehend behandelt, lieferten 42.04% bzw. 41.77% fettes Öl, dessen Jodzahl bei 135.9 lag. Die Samen des türkischen Mohns lieferten 41.42%, bzw. 41.13% fettes Öl, dessen Jodzahl 136.2 war. Hieraus ergibt sich, daß die von geritzten Kapseln stammenden Mohnsamen keine schädliche Veränderung erfahren haben. Der Prozentgehalt der Samen an fettem Öl und dessen Jodzahl entsprechen normalen Verhältnissen.

Man wird daher den Mohnbau rentabel gestalten können, wenn für die zu gewinnenden Samen Absatzgebiete vorliegen oder geschaffen werden, ohne Rücksicht auf die gleichzeitige Benutzung der unreifen Mohnkapseln zur Opiumgewinnung. Eine Rentabilitätsberechnung für letztere kann und muß ganz gesondert einhergehen und braucht sich lediglich zu erstrecken auf die Arbeitslöhne, die für das Anritzen der Mohnkapseln und das Abnehmen des Opiums erforderlich sind.

Alle anderen Unterlagen, wie die der Ausbeute an Opium aus einer bestimmten, mit Mohn bestellten Fläche Landes, sind für eine Rentabilitätsberechnung irreführend; sie müssen ausgeschieden werden.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte habe ich in Dahlem festgestellt, wieviel Mohnköpfe von einem geschickten Arbeiter innerhalb einer Arbeitsstunde geritzt und später vom Opium befreit werden können. Es stellte sich hierbei als Durchschnitt die Zahl 250 heraus. Hierzu muß die gewonnene Menge Opium in Beziehung gebracht werden.

Legt man die im Jahre 1905 bei weißsamigem Mohn in Dahlem erzielte höchste Ausbeute von 3.5330g wasserfreiem Opium in einer Arbeitsstunde (Tabelle XIII) bei der Berechnung zugrunde, so wären zur Erzielung von 1 kg wasserfreiem Opium 283 Arbeitsstunden oder von 1 kg lufttrockenem Opium mit 25% Wassergehalt 212 Arbeitsstunden erforderlich. Für norddeutsche Verhältnisse kann ein Arbeitslohn von 20 Pfennig für die Stunde als ein sehr mäßiger angesehen werden. Unter Anwendung dieses Satzes ist aber die Opiumgewinnung in der Umgebung von Berlin — und ich kann es wohl aussprechen — für Norddeutschland nicht rentabel. Ja, ich glaube auch, daß in Mittel- und Süddeutschland der Mohnkultur zwecks Opiumgewinnung ein günstigeres Prognostikon nicht gestellt werden kann. Denn ich habe im vorstehenden gezeigt, daß die Ertragsfähigkeit von den Dahlemer Mohnkulturen an Opium nicht hinter derjenigen wesentlich zurücksteht, die z. B. Jobst in den siebziger Jahren für Württemberger Verhältnisse festgestellt hat.

Lohn- und ungünstige Witterungsverhältnisse werden auch in anderen Ländern, wie Frankreich, England, Österreich, Algier, Ägypten, Amerika, ein Hindernis für die Durchführung einer intensiven Opiumkultur gebildet haben. Denn anders sonst könnte man es sich nicht erklären, daß, trotzdem die betreffenden Versuche in den genannten Ländern bis zu Anfang des vorigen Jahrhunderts zurückreichen, dennoch nicht ein Opium anderer als asiatischer Provenienz auf dem Markte erscheinen will. Die

Preislisten deutscher Drogistenfirmen führen nur ein Opium Guévé, ein Smyrna- und persisches, bzw. indisches Opium auf. Von anderen Handelssorten hört man nichts.[1])

Hieran trägt auch die Bestimmung des deutschen Arzneibuches, daß als Opium „der in Kleinasien gewonnene, an der Luft eingetrocknete Milchsaft der unreifen Früchte von Papaver somniferum“ verwendet werden soll, sicher nicht allein die Schuld. Wären gleichwertige konkurrenzfähige Produkte auf dem Markte, es läge gar kein Grund vor, sie von einer pharmazeutisch-medizinischen Verwendung auszuschließen.

Dennoch soll nicht ein völlig absprechendes Urteil über erneute Versuche einer Opiumkultur in außerasiatischen Ländern abgegeben werden. Ich denke hier an unsere deutschen Kolonien. Wie ich eingangs dieser Ausführungen erwähnte, wurde mir aus Deutsch-Ostafrika, aus Kwai, ein Opium zur Untersuchung geliefert, welches einen hohen Gehalt an Morphin besaß. Einer mir kürzlich gewordenen Mitteilung Professor Zimmermanns, des Stationsleiters in Amani (Deutsch-Ostafrika), zufolge sollen Opiumkulturen in Deutsch-Ostafrika neu vorgenommen werden. Da der Arbeitslohn dort nach Professor Zimmermann zurzeit nur gering ist, nämlich nur fünf Pfennig für die Stunde beträgt, so ist auf eine gute Rentabilität zu hoffen, vorausgesetzt, daß der Mohn auf ostafrikanischem Boden gedeiht, woran wohl nicht zu zweifeln ist, ferner daß er eine reichliche Ausbeute an Opium liefert, und daß die Witterungsverhältnisse während der Milchsaftgewinnung sich als geeignet erweisen. Es ist also Aussicht vorhanden, daß deutsches Kolonialopium dermaleinst als Handelsartikel auf dem Markte erscheint. Auch in anderen deutschen Kolonien könnte der Mohnbau zwecks Opiumgewinnung versucht werden.

---

[1]) Zu den vorstehenden Ausführungen schreibt mir Herr Hofrat Dr. O. Hesse-Feuerbach-Stuttgart unter dem 26. Februar 1907: „Sie führen an, daß die Opiumgewinnung bei uns nur von der Zeit bedingt werde, welche darauf verwendet werden muß. Diese Annahme müßte jedenfalls eingeschränkt werden. Der Hauptpunkt wird doch immer der Preis des Opiums sein; ist derselbe ein hoher, dann könnte an die Opiumgewinnung bei uns wohl gedacht werden. Weiter kommt in Betracht der Arbeitslohn. Wenn dieser ein hoher ist, dann ist wieder nicht an eine solche Gewinnung zu denken. Für Württemberger Verhältnisse kommt in Betracht, daß die Landleute, wenn irgend möglich, ein Stück ihres Feldes mit Mohn bepflanzen. Den Mohnsamen, der so gewonnen wird, lassen die Leute in Ölmühlen schlagen und erhalten so Öl für ihren Hausbedarf. An verschiedenen Orten wird aber auch der Mohn zu dem Zwecke gebaut, um den zu gewinnenden Samen zu verkaufen. Für die Opiumgewinnung kommen nur die kleinen Mohnkulturen in Betracht, da bei den Großkulturen wegen Arbeitermangel an die Mohnsaftgewinnung nicht zu denken ist. Diejenigen, welche diesen Bau in kleinerem Maßstabe betreiben, gehen in der Regel auf Arbeit aus. Haben die Leute Familie, und diese ist meist vorhanden, und zwar nicht selten recht zahlreich, so müssen auch die Kinder zur Arbeit, welche in der Nähe von Stuttgart meist in der Anfertigung von Papparbeiten (Briefkuverts usw.) besteht. Damit verdienen auch die Kinder einige Pfennige. Allein diese Heimarbeit ist nicht zu jeder Zeit vorhanden, und so könnten also Kinder oder sonstige schwächliche Leute, die keinen oder kaum Verdienst haben, ein paar Stunden des Tages sich mit der Opiumgewinnung befassen, anstatt mit Nichtstun.“ Die vorstehenden Ausführungen Herrn Hofrats Hesse bestätigen meine Aussage, daß an eine wirkliche Opiumkultur bei uns nicht gedacht werden kann. Daß lokale Verhältnisse eine Opiumgewinnung in kleinem Maßstabe und gelegentlich ermöglichen und unter Umständen auch einen kleinen Nutzen abwerfen können, soll natürlich nicht in Abrede gestellt werden.

Thoms.

Dem Vorschlag Lindes[1]), durch Erforschung geeigneter Kulturbedingungen den Ertrag an Opium wesentlich zu steigern, da „der Preis des Opiums sich nach dessen Morphingehalt richtet, so daß ein solches von 20% Morphin etwa doppelt so viel kostet wie ein anderes mit 10%“, ist eine Beachtung nicht abzusprechen. Es würde ein solches Opium aber doch wohl nur für die Alkaloidgewinnung in Frage kommen, nicht für eine medizinische Verwendung, denn ein so morphinreiches Opium müßte man mit großen Mengen eines indifferenten Mittels (Gummi arabicum, Dextrin, Stärkemehl, Rohrzucker, Milchzucker o. dgl.) verdünnen, um es auf den vorgeschriebenen Morphingehalt zu reduzieren. Dadurch würde aber zweifellos der dem Opium eigene therapeutische Wert, der nicht allein an die Menge der darin vorkommenden Alkaloide geknüpft ist, sondern auch an bisher unerforschte Stoffe, denen das Opium seine Wirkung bei Durchfällen, Darmblutungen usw. vermutlich verdankt, nach einer bestimmten Richtung hin verschoben werden. Einen Ausgleich dadurch herbeiführen zu wollen, daß sehr morphinreiche Opiumsorten mit minderwertigen, d. h. alkaloidarmen Sorten vermischt werden, vermag ich nicht das Wort zu reden, da über die Herkunft der letzteren meist keine Anhaltspunkte vorliegen und der therapeutische Wert solcher, soweit er sich auf die Nebenkörper bezieht, zurzeit chemisch nicht feststellbar ist. Es ist mir zwar wohl bekannt, daß das deutsche Arzneibuch eine Regelung des Morphingehaltes durch Mischen zweier verschieden morphinreicher Opiumsorten bewerkstelligen läßt, indes glaube ich annehmen zu sollen, daß ein solches Verfahren nur eingeschlagen werden kann, wenn es sich um Opiumsorten handelt, deren Morphingehalt sich um den Prozentgehalt von 10 herum bewegt, nicht aber um solche, die sehr erhebliche Abweichungen von dieser Zahl zeigen.

Nachfolgend ist nun über die Wertbestimmung der in Dahlem in den Jahren 1905 und 1906 erzielten Opiumsorten berichtet und im Anschlusse daran auch die noch immer strittige Frage nach dem Morphingehalt der in verschiedenem Reifestadium sich befindenden Mohnkapseln von meinem Schüler Herrn Allan Malin experimentell geprüft worden. Die Alkaloid- und sonstigen Bestimmungen hat Herr Malin und im Jahre 1906 mein Assistent, Herr Prieß, in gewissenhafter Weise ausgeführt. Ich nehme gern Veranlassung, beiden Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank für ihre Mühewaltung auszusprechen. Um die Herstellung der Photographien der Mohnfelder hat sich Herr Oberstabsapotheker a. D. Dr. Lenz verdient gemacht. Auch ihm sage ich meinen verbindlichsten Dank!

Wertbestimmung der in Dahlem in den Jahren 1905 und 1906 erzielten Opiumsorten.

Die Methodik der Wertbestimmung von Drogen und den daraus hergestellten galenischen Präparaten liegt noch in den Anfängen. Handelt es sich um Drogen, die gut charakterisierbare chemische Verbindungen enthalten, wie Alkaloide, Glykoside, ätherische Öle, und lassen sich diese

[1]) Apotheker-Zeitung, 1905, S. 237.

in chemisch reiner Form abscheiden oder in geeigneter Weise quantitativ (z. B. auf maßanalytischem Wege, wie die Alkaloide) ermitteln, so pflegt man in einer Gehaltbestimmung dieser Bestandteile einen Wertmesser für die betreffenden Drogen zu erblicken. Dieses Verfahren entbehrt nicht einer gewissen Berechtigung, denn da Alkaloide, Glykoside, ätherische Öle meist starkwirkende Körper sind, so wird der therapeutische Wert einer Droge, die sie enthält, vielfach von der Menge der genannten Verbindungen abhängig sein. Die Wirksamkeit einer Droge mit reichem Alkaloidgehalt wird naturgemäß nach einer bestimmten Richtung hin eine stärkere sein als die der gleichen Droge, die geringere Mengen Alkaloid enthält. Und dennoch krankt dieses Verfahren einer Wertbestimmung, nur einen Bestandteil, und sei es auch selbst ein starkwirkender, aus der Droge herauszugreifen und seine Menge festzustellen, an dem Übelstande, daß über Menge und Art anderer Bestandteile der Droge nichts ermittelt wird. Diese sind aber keineswegs zu vernachlässigende Größen. Wiederholt und von verschiedenen Seiten ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß z. B. Chinin nicht für Chinarinde, Atropin nicht für Belladonnawurzel, Morphin nicht für Opium in allen Fällen substituiert werden kann, da bei den genannten Drogen außer den Alkaloiden auch andere Bestandteile an der Wirkung sich beteiligen und diese oft in ganz bestimmter Weise beeinflussen.

Es erscheint daher geboten, wenn man eine wirkliche Wertbestimmung der Drogen erstreben will, sich nicht einseitig auf einen als wirksam erkannten Körper zu beschränken. Eine Förderung auf diesem Gebiete, besonders auch in Hinsicht darauf, die richtige Auswahl der für eine Bestimmung heranzuziehenden Verbindungen zu treffen, kann selbstverständlich nur in gemeinsamer Arbeit des Pharmakologen mit dem pharmazeutischen Chemiker geschehen. O. Liebreich und der Verfasser dieser Ausführungen haben gelegentlich des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie im Jahre 1903 in der Sektion VIII auf die Notwendigkeit der Inangriffnahme eines solchen Arbeitsgebietes hingewiesen.[1]) Die Schwierigkeiten desselben liegen auf der Hand. Sie bestehen in erster Linie darin, daß die sogenannten Nebenkörper der starkwirkenden Bestandteile der Drogen vielfach noch gar nicht bekannt oder, wo sie es sind, in chemischer Reinheit für sich oder in Form von gut charakterisierbaren Verbindungen mit Zuhilfenahme der zurzeit bekannten Methoden sich nicht abscheiden lassen. Ein von mir unternommener erster Versuch, z. B. die Menge des Gerbstoffgehaltes eines narkotischen Extraktes (des Extractum Belladonnae) nach einer dafür mitgeteilten Methode festzustellen[1]), kann allenfalls nur zu vergleichenden Bestimmungen, in welcher Form ich den Versuch zur Nachprüfung empfohlen habe, herangezogen werden. Wissenschaftliche Methoden für eine Gehaltsbestimmung der „Nebenkörper“ wird man erst schaffen können, wenn diese chemisch bekannt und definiert worden sind. Dem pharmazeutischen Chemiker steht hier ein großes Feld wissenschaftlicher Betätigung noch offen. Solange wir auf den genannten Gebieten noch in Unkenntnis uns bewegen, wird man sich gewisser Notbehelfe bedienen können, die

[1]) Ber. d. D. pharm. Ges., 1903, S. 240 und „Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin“, Bd. I, S. 131.

je nach der Art des vorliegenden Materials verschieden gestaltet werden müssen. Wo wir aber über Methoden bereits verfügen, die mehrere als wirksam sich zeigende Körper einer Droge mit Sicherheit zu bestimmen gestatten, da sollten die Arzneibuchkommissionen der Pflicht, diese Methoden zur Ausführung vorzuschreiben, sich nicht entziehen. Diese Erwägungen sind mir bei der Überlegung, von welchen Gesichtspunkten ausgehend eine Wertbestimmung des Opiums auszuführen sei, gekommen.

Welche Bestandteile sind bisher in dem Opium aufgefunden worden?

Neben etwa 20 verschiedenen Alkaloiden, von denen Morphin, Codeïn, Narkotin wohl die wichtigsten sind, wurden im Opium entdeckt[1]) die drei indifferenten Verbindungen Meconin, Meconoisin und Opionin, ferner Meconsäure, Milchsäure, Essigsäure, Farbstoffe, Zuckerarten, Schleim, Harz, kautschukähnliche Substanzen, Gummi, Wachs, Eiweißkörper, Riechkörper und Salze anorganischer Basen. Mit der Aufzählung dieser Vorkommnisse wird die Schwierigkeit, sie zu bestimmen, klar. Und vor allem würde, wenn es selbst möglich wäre, ein Konflikt zwischen dem vorwiegend von wissenschaftlichen Rücksichten geleiteten pharmazeutischen Chemiker und dem Manne der Praxis, der unter Zeit- und Materialverlust neue Arbeit leisten müßte, die den praktischen Wert voraussichtlich nicht aufwiegen könnte, die unausbleibliche Folge sein. Man wird daher bei der für die Praxis in Frage kommenden Wertbestimmung eine weise Beschränkung und Vereinfachung anstreben müssen. Diese Beweggründe sind bei Abfassung des Artikels „Opium" in der IV. Ausgabe des deutschen Arzneibuches wohl auch maßgebend gewesen.

Das Arzneibuch läßt lediglich eine mikroskopische Prüfung des Opiums auf Stärkekörner und Gewebeelemente ausführen und den Wasser- und Morphingehalt feststellen. Das ist aber doch wohl nicht ausreichend. Berücksichtigt man, daß dem Opium sich vielfach anorganische Körper, wie Kalziumkarbonat — mir haben solche Opiumsorten neuerdings vorgelegen — zu mehreren Prozent beigemischt finden, so wird die Notwendigkeit der Ausführung einer Aschenbestimmung klar. Aber des weiteren. Das Arzneibuch begnügt sich mit einer Morphinbestimmung, und dennoch finden sich im Opium neben dem Morphin, wenn auch in kleinerer, so doch nicht unerheblicher Menge andere stark wirkende Alkaloide, wie das Narkotin und Codeïn, für welche van der Wielen[2]) neuerdings eine brauchbare Bestimmungsmethode ausgearbeitet hat. Es erscheint mir daher die Frage der Erwägung wert, diese Methode, zu deren Ausführung 3 g Opium erforderlich sind, bei der Wertbestimmung desselben in Anwendung zu ziehen. Auf andere Bestandteile des Opiums bei einer Prüfung desselben Rücksicht zu nehmen, ist noch verfrüht. Bei den 1906 in Dahlem geernteten Opiumsorten habe ich auch die Menge des Extraktes bestimmen lassen, das bei der erschöpfenden Behandlung von 2 g Opium mit siedendem Petroleumäther erhalten wird. Die Ab-

[1]) S. Hager-Fischer-Hartwichs Kommentar zum Arzneibuch IV für das Deutsche Reich, Verlag von J. Springer-Berlin und Handkommentar für das Deutsche Reich von A. Schneider und P. Süß, Verlag von Vandenhoek & Ruprecht-Göttingen, 1900.

[2]) Pharm. Weekblad, 1903, S. 189.

dampfrückstände enthalten Wachs, Harz, Säuren, kleine Mengen Alkaloid. Für die Wertbestimmung eines Opiums erscheinen mir indes die so erhaltenen Zahlen von geringer Bedeutung.

Von der Opiumernte des Jahres 1905 standen mir nur verhältnismäßig kleine Mengen Opium zur Verfügung. Sie wurden daher nur auf Wassergehalt und Morphin nach der Methode der IV. Auflage des deutschen Arzneibuches geprüft. Den bei Benutzung der älteren, auch bei der Ernte von 1904 in Anwendung gezogenen Methode der Narkotin- und Codeïnbestimmung erzielten Ergebnissen ist nur ein bescheidener Wert beizumessen. Wohl aber sind die Opiumsorten von der Ernte 1906 nach der van der Wielenschen Methode, deren Brauchbarkeit durch Vergleich mit der Casparischen (siehe weiter unten) festgestellt wurde, auf Narkotin und Codeïn untersucht worden. Hierbei zeigte sich, daß der Codeïngehalt des Opiums doch ein größerer ist, als man bisher annahm. Schon von anderer Seite, französischer, holländischer und amerikanischer, ist dies hervorgehoben worden. Die Behauptung konnte hier eine Bestätigung finden.

Nachfolgend einige allgemeine Bemerkungen über die Ausführung der Opiumuntersuchung unter Berücksichtigung der vorstehenden Erwägungen.

a) Wasserbestimmung.

Die Wasserbestimmung im Opium empfiehlt sich mit einer gesonderten Probe (etwa 1 g), die im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht ausgetrocknet wird, vorzunehmen.

b) Aschenbestimmung.

Zur Aschenbestimmung kann das für die Ermittelung des Wassergehaltes benutzte 1 g Opium dienen. Sollen in der Asche Kalk und Phosphorsäure quantitativ bestimmt werden, so sind hierzu etwa 5 g Opium erforderlich.

c) Morphinbestimmung.

Diese wird mit 6 g trockenem Pulver nach einer kombinierten Methode der Helfenberger Vorschrift[1]) unter Berücksichtigung der Arbeiten von Fromme[2]), sowie der Kritik über Opiumprüfungen von Bernström[3]) und auf Grund der von meinem Assistenten, Herrn Prieß, gemachten Erfahrungen ausgeführt.

Die Methode gestaltet sich wie folgt:

Man verreibt eine 6 g wasserfreiem Opiumpulver entsprechende Menge lufttrockenen Opiums, dessen Wassergehalt in einer anderen Probe vorher bestimmt war, in einer Schale mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser zu einem Brei, spült die Mischung mit Wasser in einen Kolben und bringt das Gewicht des Inhalts durch Verdünnen mit Wasser auf 54 g.

Nach einer halben Stunde, während welcher man das Gemisch wiederholt kräftig umgeschüttelt hat, filtriert man durch ein kleines Faltenfilter 42 g Flüssigkeit ab, die man mit 2 g $\frac{n}{1}$ Ammoniak versetzt und nach dem Vermischen (nicht Schütteln) schnell filtriert. 36 g dieses Filtrates werden zwecks Entfernung des Narkotins mit 10 g Essigäther

1) Helfenberger Annalen, 1887, 37—79.
2) Geschäftsberichte von Caesar & Loretz in Halle a. S., September 1906.
3) Svensk. Farm. Tidskrift, 1905, Nr. 19 u. 20.

versetzt und nach mehrmaligem Umschwenken mit 4 g $\frac{n}{1}$ Ammoniak. Nach dem Verkorken des Kolbens schüttelt man anhaltend 10 Minuten lang und läßt dann 24 Stunden lang absetzen; man gibt noch einmal 10 g Essigäther hinzu, schüttelt um und sucht die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter zu bringen. Den Kolbeninhalt schüttelt man noch einmal mit 10 g Essigäther durch und filtriert abermals ab. Nach dem Ablaufen des Essigäthers gießt man die wässerige Flüssigkeit auf das Filter.

Den Rückstand im Kolben und das Filter spült man zweimal mit je 5 ccm essigäthergesättigtem Wasser nach. Nach vollständigem Abtrocknen schlämmt man den Kolbeninhalt mit Benzol an, bringt ihn auf das Filter und wäscht auf dem Filter sorgfältig mit Benzol nach. Hierdurch wird eine vollständige Entnarkotinisierung bewirkt. Nach Abtrocknen des Benzols klopft man den Filterrückstand in das Kölbchen zurück, kocht das Filter mit 90prozentigem Alkohol zweimal aus, mit welchem dann der Kolbeninhalt durch Erwärmen in Lösung gebracht wird. Hierbei bleiben etwa noch ausgeschiedene Teile von Kalziummekonat zurück. Die Lösung filtriert man in eine tarierte Abdampfschale, spült Filter- und Kolbeninhalt noch sorgfältig mit 90prozentigem heißen Alkohol nach und dampft die vereinigten alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbade zur Trockene. Nach mehrstündigem Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100° C wird gewogen. Den Schaleninhalt löst man sodann in 25 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure, filtriert die Lösung in einen Kolben von 100 ccm, wäscht Schale und Filter mit Wasser nach und bringt die Lösung auf das Volumen von 100 ccm. Man titriert je 50 ccm nach den Angaben des D. A. B. IV mit Jodeosin als Indikator.

Die gewichtsanalytischen Resultate fallen stets etwas höher aus, weil von dem Morphium Harz und etwas Krystallwasser hartnäckig zurückgehalten werden.

Daß die nach vorstehendem Verfahren ausgeführte Bestimmung des Morphiums das Ideal einer solchen ist, soll nicht behauptet werden, indes erscheint sie mir zweckmäßiger als die des Arzneibuches.

d) Bestimmung von Narkotin und Codeïn.

Über die Bestimmung von Narkotin und Codeïn hat van der Wielen[1]), über die des Codeïns allein E. Caspari[2]) eine Arbeit publiziert.

Die Bestimmung von Narkotin und Codeïn in einer Operation nach van der Wielen besteht im wesentlichen darin, daß Morphium und Narceïn an Natronlauge gebunden und Narkotin und Codeïn mit Äther ausgeschüttelt werden. Zwecks Reinigung von Harzen und anderen Körpern wird ein Teil der abgezogenen Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure Alkaloidlösung wird hierauf nach dem abermaligen Alkalisieren mit Äther ausgeschüttelt, von der ätherischen Lösung der Äther abdestilliert und der Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das in kaltem Alkohol schwerlösliche Narkotin heraus. Es wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen, während das alkohollösliche Codeïn aus dem Filtrat gewichtsanalytisch und titrimetrisch bestimmt wird.

[1]) Pharm. Weekblad, 1903, S. 189 und Chem. Zentralbl., 1903, Bd. I, S. 938.
[2]) Pharm. Review, 1904, S. 348.

Die Ausführung dieser Methode geschieht wie folgt:

Man schüttelt in einer 200 ccm-Glasstöpselflasche die 3 g wasserfreiem Opiumpulver entsprechende Menge [1]) einige Minuten mit 90 ccm Äther, fügt 5 ccm 10prozentiger Natronlauge hinzu und schüttelt im Laufe von 3 Stunden häufig um. Man versetzt sodann mit 3 g Kalziumchlorid, läßt 24 Stunden absitzen und saugt mittels einer Pipette 75 ccm ätherischer Lösung (= 2.5 g Opium) heraus. Von dem Filtrat destilliert man etwa 60 ccm ab, bringt den Rest in einen kleinen Scheidetrichter, spült den Destillationskolben mit 5 ccm 2.5prozentiger Salzsäure aus und schüttelt mit dieser sauren Flüssigkeit in dem Scheidetrichter die ätherische Lösung aus. Nach Trennung der Schichten wird die saure Flüssigkeit abfiltriert und das Ausspülen des Kolbens sowie das Ausschütteln des Äthers mit je 5 ccm 2.5prozentiger Salzsäure wiederholt, bis von dieser Alkaloid nicht mehr aufgenommen wird. Die Ausführung der Ausschüttelung muß schnell geschehen, um zu verhindern, daß das Narkotin in der salzsauren Lösung sich zersetzt.

Die gesammelten sauren Flüssigkeiten werden filtriert und in einem größeren Scheidetrichter mit 10prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht, mit 25 ccm Äther durchgeschüttelt und der Äther in ein etwa 5 g Kalziumchlorid enthaltendes Kölbchen abgezogen. Der Äther wird 10 Minuten lang mit Kalziumchlorid geschüttelt und darauf in ein Schälchen filtriert. Das Kalziumchlorid wäscht man noch einige Male mit Äther aus, vereinigt die ätherischen Filtrate und dampft den Äther ab. Den Rückstand des Schälchens löst man unter Erwärmen in 4 g 90prozentigem Alkohol.

Nach 24stündigem Stehenlassen der alkoholischen Lösung hat sich das Narkotin ausgeschieden. Es wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit 5 ccm 90prozentigem Alkohol nachgewaschen, bei 100° ausgetrocknet und gewogen. Addiert man zu dem Gewichte des Narkotins 0.016 g (Korrektur für das in Lösung gehaltene Narkotin) und multipliziert mit 40, so erhält man den Prozentgehalt des Opiums an Narkotin.

Zur Bestimmung des Codeïns benutzt man das von den Narkotinkrystallen getrennte alkoholische Filtrat und die Waschflüssigkeit. In einer tarierten Schale fügt man zu der alkoholischen Lösung 10 ccm Wasser, dampft auf dem Wasserbade bis auf 10 g ein, läßt 24 Stunden absitzen, filtriert, wäscht das hierbei zurückbleibende Harz samt Schälchen und Filter dreimal mit je 5 ccm Wasser aus, versetzt das Filtrat mit 25 ccm $\frac{n}{100}$ HCl, bringt die Flüssigkeit in eine für die Titration mit Jodeosin unter Berücksichtigung der Alkalität des Glases vorbereitete Flasche und titriert die überschüssige Säure mit $\frac{n}{100}$ KOH zurück. Die gefundene Menge Kubikzentimeter $\frac{n}{100}$ HCl wird mit 0.1196 (hervorgegangen aus 40×0.00299) multipliziert. Man erfährt so den Prozentgehalt des Opiums an Codeïn.

Caspari erhob gegen die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode Bedenken, besonders hinsichtlich der Codeïnbestimmung. Die Menge des verarbeiteten Materials sei zu gering; 3 g Opium liefern nur ein ganz geringes Quantum Codeïn; für die Morphiumbestimmung selbst würden 6 g Opium verarbeitet, und der Morphingehalt betrage doch

[1]) Das heißt: man verwendet je nach der in einer gesonderten Probe von 1 g Opium ermittelten Wassermenge entsprechend mehr als 3 g des Pulvers.

in der Regel das Zehnfache des Codeïngehaltes. Auch beanstandet Caspari, daß zur Codeïnbestimmung van der Wielen aliquote Teile der ätherischen Lösung verwenden läßt, wodurch mit Rücksicht auf die Leichtflüchtigkeit des Äthers Fehler entstehen können.

Caspari schlug daher vor, eine größere Menge Opium zur Codeïnbestimmung zu verwenden, und zwar 50 g. Der wässerige Opiumauszug wird mit Baryumazetatlösung versetzt, wodurch die Mekonsäure und der größere Teil von Harz niedergeschlagen werden. Aus dem Filtrat lassen sich mit Natronlauge Thebaïn, Papaverin und Narkotin abscheiden, wohingegen Morphium, Codeïn und Narceïn in Lösung verbleiben.

Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat wird durch Ammoniak Morphium abgeschieden, worauf bei geeigneter Konzentration durch Ausschütteln mit Benzol dieses das Codeïn aufnimmt. Es kann dann gewichtsanalytisch und titrimetrisch bestimmt werden.

Die van der Wielensche und Casparische Methode hat im Jahre 1905 Herr A. Malin, im Jahre 1906 Herr Prieß im Pharmazeutischen Institut vergleichend geprüft.

Herr Malin erhielt bei Verwendung eines und desselben Opiums
nach van der Wielen 4% Narkotin und 1.20% Codeïn
" Caspari . . . . 1.27% "

Herr Prieß erhielt die folgenden Werte bei Benutzung eines und desselben Opiums:

1. nach van der Wielen bei Verwendung von
   3 g Opium 3.87% Narkotin und . . . . 1.23% Codeïn
2. nach van der Wielen bei Verwendung von
   6 g Opium 3.62% Narkotin und . . . . 1.40% "
3. nach Caspari . . . . 1.28% "

Aus diesen Parallelversuchen geht hervor, daß die van der Wielensche Methode mit der Casparischen hinreichend genau übereinstimmende Werte liefert, und daß sie daher an Stelle der letzteren in Anwendung gezogen werden kann.

Untersuchung von reifen und unreifen Mohnkapseln auf den Gehalt an Alkaloiden.

Von Allan Malin-Punkalaidun (Finnland).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Thoms habe ich im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin die reifen und unreifen Mohnkapseln auf den Alkaloidgehalt untersucht. Die Köpfe stammten von Mohn, der auf dem zum Pharmazeutischen Institut in Dahlem gehörigen Grundstücke zwecks Opiumgewinnung angebaut war. Die unreifen, nicht geritzten Kapseln waren von zwei verschiedenen Ernten (erste Ernte: 12. August 1905, zweite Ernte: 16. August 1905) gewonnen. Die Früchte der ersten Ernte waren noch deutlich grün gefärbt. In den Kapseln der zweiten Ernte war die graugrüne Farbe kaum mehr bemerkbar. Die ungeritzten reifen Kapseln waren am 17. September 1905 gesammelt.

Der Gang der Untersuchung war folgender: Die zerkleinerten, vorher von den Samen befreiten Kapseln wurden in einem Kolben mit weinsäurehaltigem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade

Tabelle XIV.

Ergebnisse der Wertbestimmung des Dahlemer Opiums der Jahre 1905 und 1906.

Die angegebenen Prozentzahlen von Rubrik 2 ab sind auf wasserfreies Opium berechnet.

Bezeichnung der Opiumsorte	Wassergehalt des exsikkatortrockenen Opiums	Asche	CaO	P_2O_5	Petroläther-extrakt	Morphin		Narkotin	Codeïn	
						gewichtsanalytisch	titrimetrisch		gewichtsanalytisch	titrimetrisch
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1905										
Smyrna „Noires“ . . .	5.600	—	—	—	—	—	10.70	—	—	—
Smyrna „Bigarrés“ . .	4.840	—	—	—	—	—	10.80	—	—	—
Schah Abdulazim . . .	4.500	—	—	—	—	—	9.20	—	—	—
Veramine	4.300	—	—	—	—	—	8.46	—	—	—
Schariar	4.300	—	—	—	—	—	8.93	—	—	—
Blausamiger deutscher Mohn	5.840	—	—	—	—	—	10.59	—	2.20	1.90
Weißsamiger deutscher Mohn	5.600	—	—	—	—	—	10.87	—	1.27	0.88
1906										
Smyrna „Noires“ . .	4.025	3.240	0.360	0.245	16.30	13.94	13.40	4.06	—	1.13
Blausamiger deutscher Mohn	3.710	3.350	0.373	0.261	18.07	11.67	11.12	1.32	—	1.43
Weißsamiger deutscher Mohn	4.490	3.212	0.348	0.253	15.71	11.35	10.84	1.90	—	1.59

erwärmt und später noch 18 Stunden mit Alkohol mazeriert. Nach Abfiltrieren des Inhalts des Kolbens wurden die Köpfe noch mit Alkohol erwärmt, dieser nach dem Erkalten abfiltriert, der Rückstand gewaschen und die vereinigten Auszüge von Alkohol durch Destillation befreit. Die schließlich erhaltene wässerige Lösung der weinsauren Alkaloide wurde dann nach dem Verfahren von Stas-Otto für die Untersuchung auf organische Gifte auf Narkotin, Codeïn und Morphin geprüft. Die aus der alkalischen Lösung von Äther aufgenommenen Alkaloide wurden nicht weiter von einander getrennt, sondern der Rückstand nach Abdampfen des Äthers gewogen und nur auf Narkotin und Codeïn qualitativ geprüft. Narkotin wurde sowohl mit Fröhdes als mit Erdmanns Reagens, Codeïn durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Eisenchlorid nachgewiesen. Das nach Abdampfen der Chloroformausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung erhaltene Produkt (Morphin) war nur wenig verunreinigt. Seine Menge wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Sowohl mit Formalinschwefelsäure als mit Eisenchlorid zeigte es die für Morphin charakteristischen Reaktionen. — Es fanden sich bei Verarbeitung von

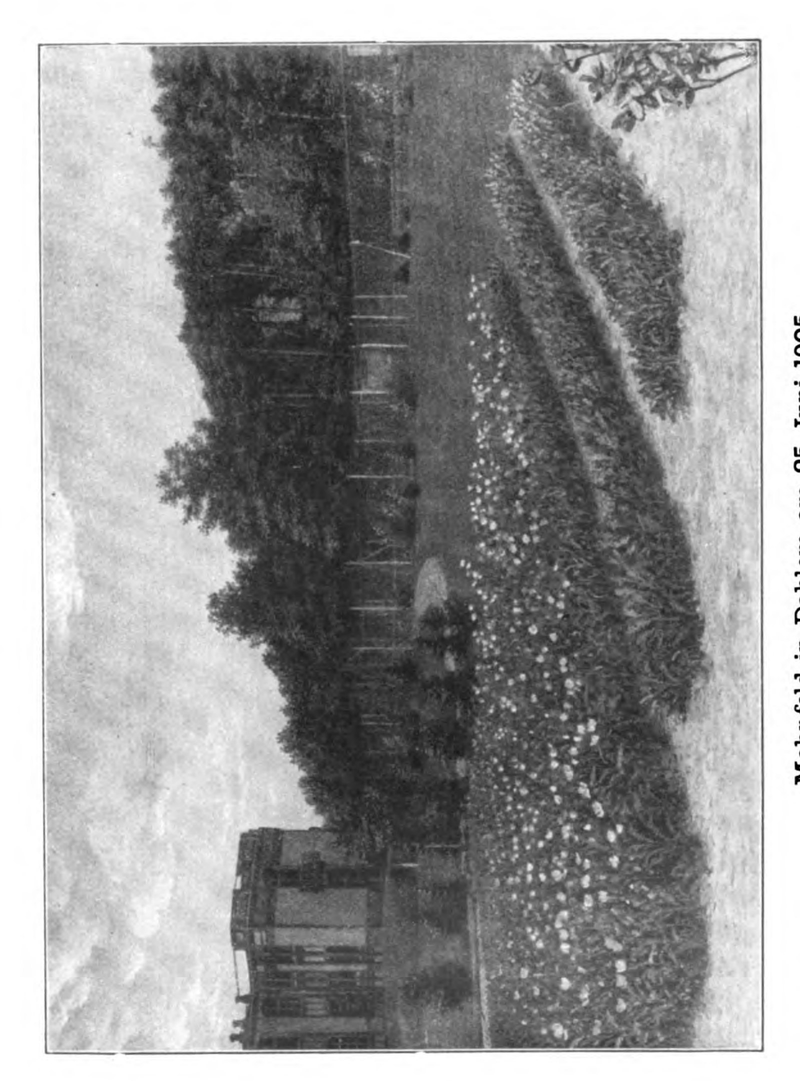
	Morphin %	Narkotin + Codeïn %
100g unreifen Kapseln (Ernte I)	0.050	0.0113
100g „ „ („ II)	0.020	0.0116
50g völlig reifen Kapseln	0.018	0.0280

In der Literatur befinden sich Angaben über die Alkaloide in reifen Mohnkapseln hier und da. Nach Tromsdorff (nach Ref. im Arch. der Pharm., XXXVIII, 231) enthalten die reifen, schon ein Jahr alten Kapseln weder Morphin noch Narkotin. Nicht einmal nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Alkohol konnte er diese Alkaloide nachweisen. Nach Winkler kommt sowohl Morphin wie Narkotin in ganz reifen Mohnkapseln vor (Ann. IV, 237). Merck hat (nach Ref. in Ann. IV, 237) aus 32 Unzen Kapseln 18 Gran reines Morphin durch Extrahieren mit salzsäurehaltigem Wasser erhalten. Schließlich haben Caesar und Loretz (Berichte über das Jahr 1901) Mohnkapseln auf den Gehalt an Morphin untersucht und in völlig ausgereiften Kapseln 0.0189% Morphin gefunden.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß auch die völlig reifen Mohnkapseln noch ziemlich erhebliche Mengen von Alkaloiden enthalten. Erwähnenswert ist vielleicht in diesem Zusammenhang auch der Umstand, daß, wie oben ersichtlich ist, während der Reife der Morphingehalt sinkt, während der Gehalt an Alkaloiden, die aus alkalischer Lösung in Äther übergehen (also Narkotin und Codeïn), steigt. Schlußfolgerungen aus dieser Beobachtung zu ziehen, scheint noch verfrüht.

Zu den vorstehenden Mitteilungen schreibt Herr Hofrat Dr. O. Hesse unter dem 26. Februar 1907: „Was den Gehalt der reifen Mohnkapseln an Morphin betrifft, so habe ich früher mehrere Versuche in größerem Maßstabe ausgeführt, indem ich z. B. ca. 20 kg zerkleinern ließ, mit Wasser auskochte und den deutlich sauer reagierenden Auszug konzentrierte. Es schieden sich dabei ansehnliche Mengen salpetersaures Kalium ab, allein Morphin konnte nicht erhalten werden. Dagegen konnten andere Alkaloide erhalten werden, die ich indes nicht näher untersuchte."

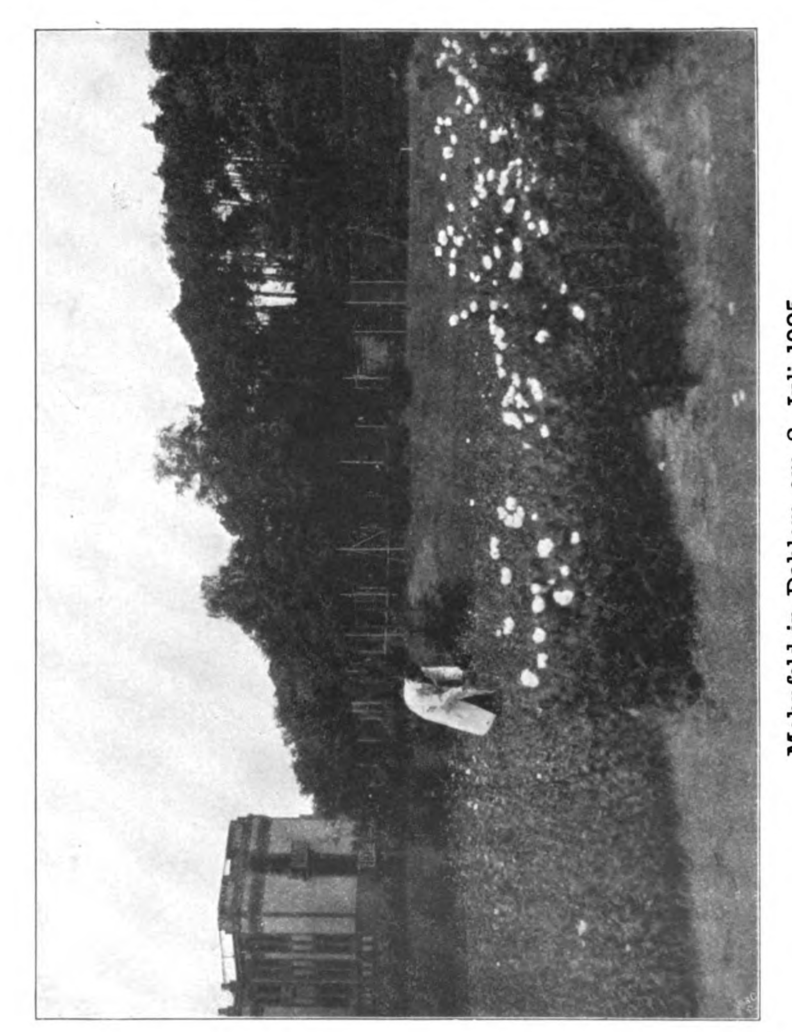
[1]) loc. cit. Nr. 48.



Mohnfeld in Dahlem am 25. Juni 1905.

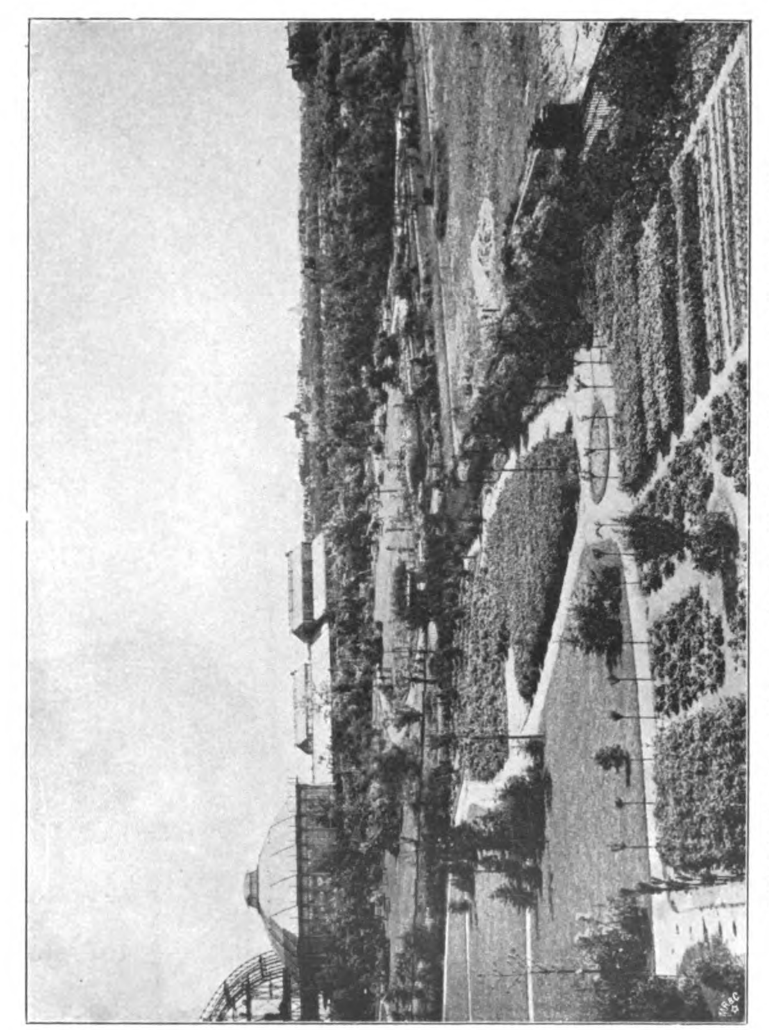
In der Mitte blühender türkischer und persischer Mohn, zur Rechten blausamiger deutscher Mohn.





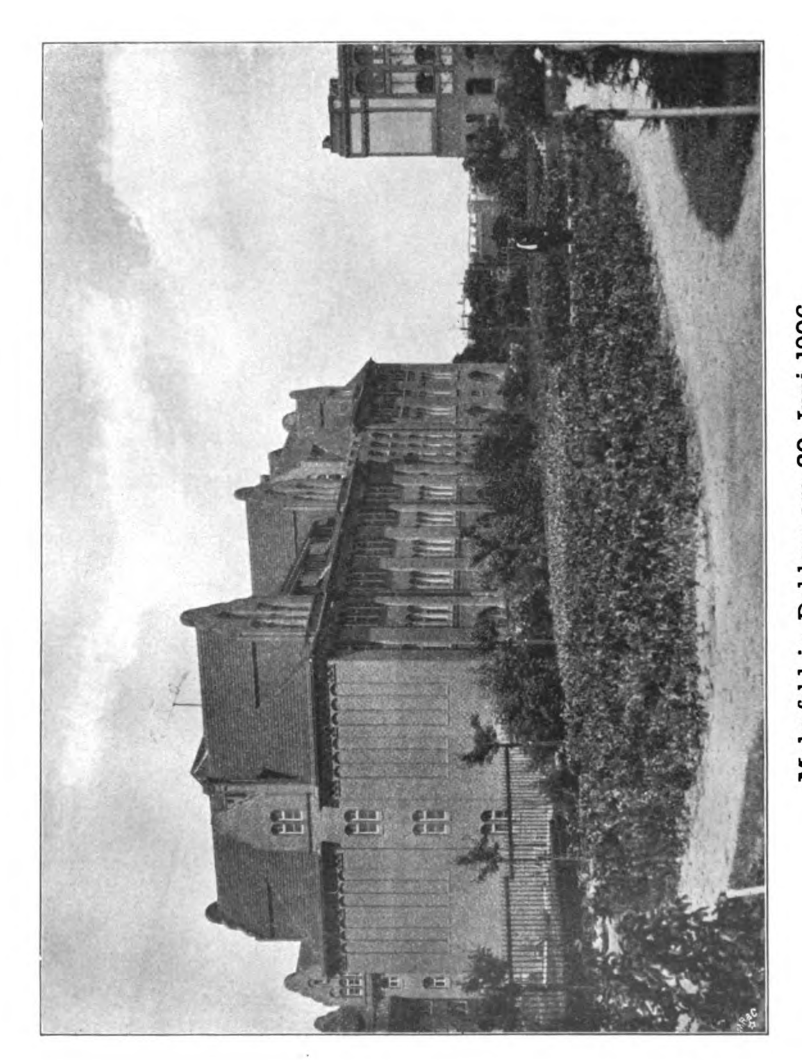
Mohnfeld in Dahlem am 8. Juli 1905.

In der Mitte türkischer und persischer Mohn, zur Rechten blühender blausamiger deutscher Mohn.



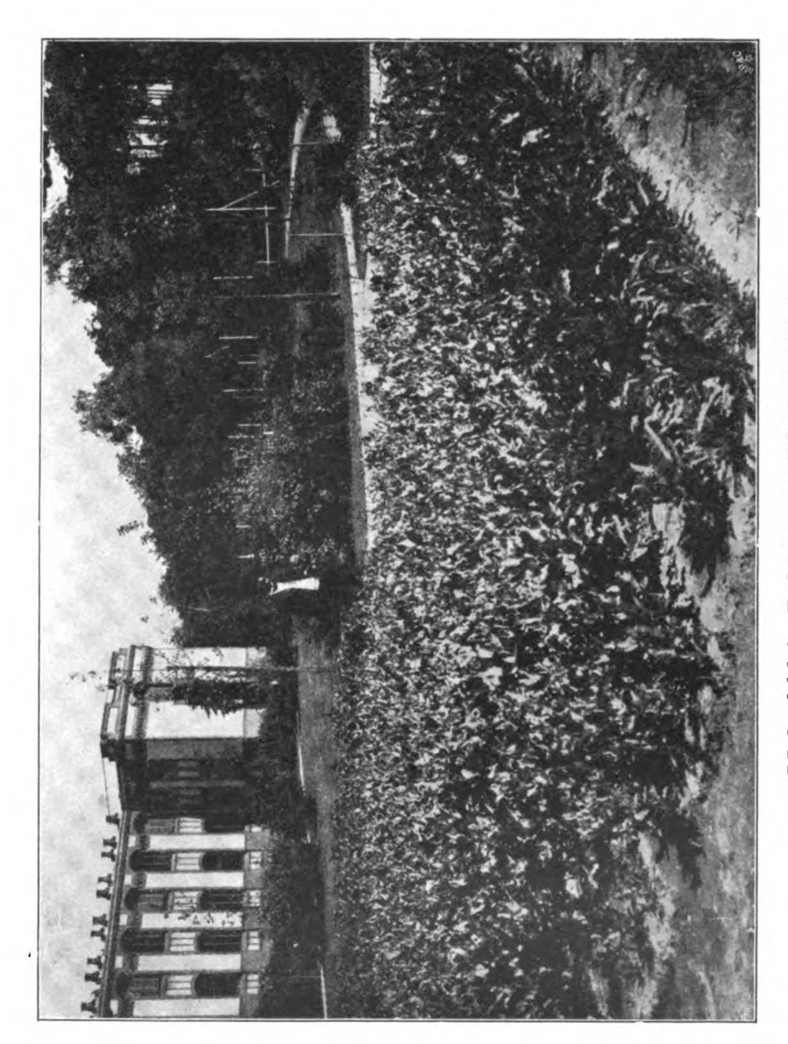
Mit Mohn bestelltes ovales Feld in Dahlem am 20. Juni 1906.

Von einem Fenster des Pharmazeutischen Instituts aus gesehen. Im Hintergrunde Gewächshäuser und Alpinum des botanischen Gartens.



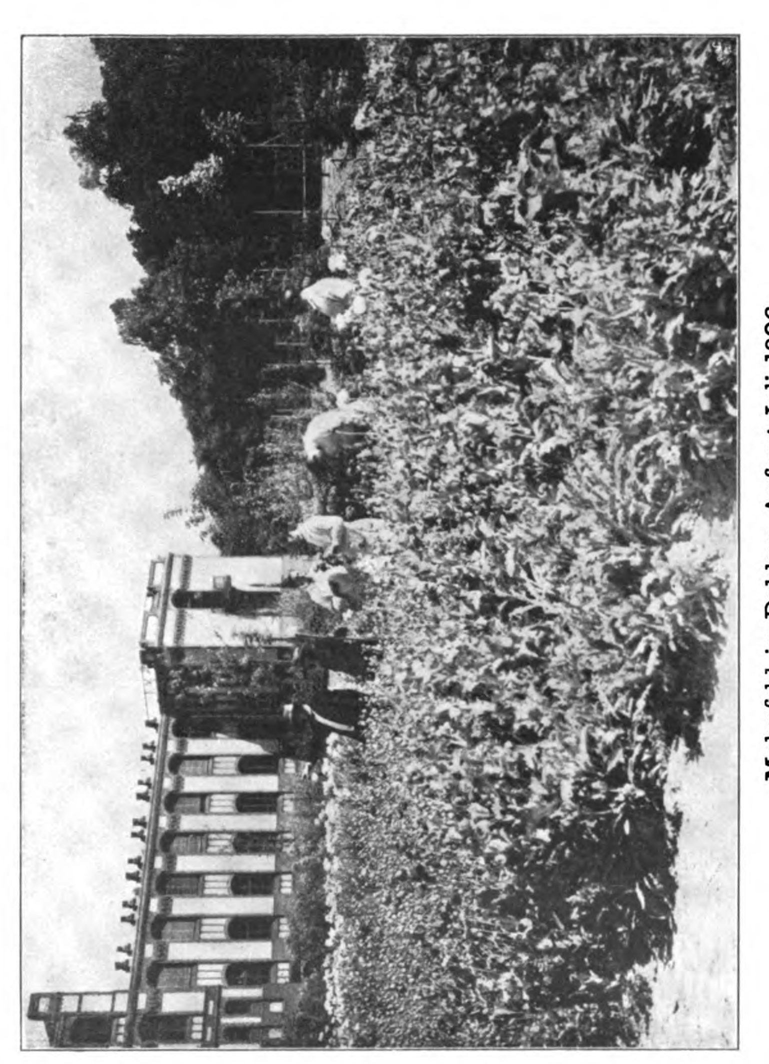
Mohnfeld in Dahlem am 20. Juni 1906.

Im Hintergrunde der Herbar-Flügel des botanischen Museums.



Mohnfeld in Dahlem am 20. Juni 1906.
Im Hintergrunde das Pharmazeutische Institut.





Mohnfeld in Dahlem Anfang Juli 1906.

Opiumgewinnung von türkischem Mohn, links davon in voller Blüte stehender blausamiger deutscher Mohn, im Vordergrunde weißsamiger deutscher Mohn, der erst zum Blühen ansetzt.



V. Chemisch-Physiologische Arbeiten.



73. Über die Antipyrinausscheidung aus dem menschlichen Organismus.[1])

Von **D. Jonescu**-Bukarest.

Es gibt kaum ein anderes synthetisches Arzneimittel, das eine so verbreitete Anwendung bei den verschiedenen Krankheiten gefunden hat wie Antipyrin. Und trotz der reichen Literatur, die über Antipyrin seit seiner Erfindung (1883) bis heute sich angesammelt hat, sind verläßliche Angaben gerade über sein Schicksal im Organismus nur wenig vorhanden. Nachdem in einer früheren Arbeit[2]) bewiesen wurde, daß bei der Zerlegung der mit Kaliumwismutjodidlösung bewirkten Fällungen des Antipyrins mittels Alkali, nach der von Thoms angegebenen Methode[3]), Antipyrin in unzersetzter Form wieder erhalten werden kann, habe ich auf Anregung des Herrn Professor Thoms die Antipyrinausscheidung aus dem menschlichen Organismus geprüft.

Bevor ich meine Resultate vortrage, möchte ich die früheren Literaturangaben über diese Frage möglichst in chronologischer Folge darstellen.

Kurz nach der Einführung des Antipyrins in den Arzneischatz fand Müller[4]) bei Fiebernden nach beträchtlichen Dosen (5—7 g täglich) eine Herabsetzung der Stickstoffausscheidung im Harn und eine hochgradige Vermehrung der gebundenen Schwefelsäure, die bis zur Hälfte der gesamten Schwefelsäure betragen konnte. Es ist also wahrscheinlich, schließt er, daß das Antipyrin im Harn an Schwefelsäure gebunden erscheint. Eine Angabe, die sich in seiner Arbeit findet, nämlich daß das Antipyrin mit den Wasserdämpfen destilliert, habe ich nicht bestätigen können. Antipyrin aus dem Harn krystallinisch darzustellen ist Müller nicht gelungen. Umbach[5]) im Gegensatz zu Müller findet, daß bei Menschen unter dem Gebrauch des Antipyrins die Ätherschwefelsäure nur wenig vermehrt wird, während beim Hunde das am deutlichsten der Fall ist.

Er gibt folgende Zahlen an:

---

[1]) Ber. d. D. Pharm. Ges., 1906, S. 133.
[2]) Ber. d. D. Pharm. Ges., 1906, S. 130.
[3]) Arbeiten a. d. Pharm. Institut, Bd. I, S. 131.
[4]) Centralbl. f. klin. Med., Bd. V, 1884.
[5]) Arch. f. experim. Path. u. Pharm., XXI, 161—168.

		Freie SO_3 in 24 Stunden	Gebundene SO_3 in 24 Stunden	Verhältnis zwischen der freien und der gebundenen SO_3
Mensch	normaler Harn	0.1404	0.0065	21.6:1
	nach 1.00 Antipyrin	0.1919	0.0137	14:1
Hund	normaler Harn	0.1693	0.0212	7.99:1
	nach 1.00 Antipyrin	0.0756	0.0975	0.78:1

Die Art, wie das Antipyrin aus dem Organismus ausgeschieden wird, ist demnach je nach der Tierspezies verschieden, sagt Umbach, ohne aber genau anzugeben, in welcher Weise die Ausscheidung eigentlich beim Menschen geschieht.

Nach Cahn[1]) ergaben wiederholt vorgenommene Untersuchungen des Harns, daß dieser nach größeren Dosen die Polarisationsebene nicht dreht und, mit Säuren gekocht, keine reduzierende Substanz ergab. Der Harn enthielt also keine gepaarte Glykuronsäure. Das Verhältnis der anorganischen Sulfate zur Ätherschwefelsäure betrug in einem Versuch nach Darreichung von 5 g 19:1; in einem zweiten nach 4 g 12:1, war also dasselbe wie in der Norm. Es geht daraus hervor, daß Antipyrin keine gepaarte Säure liefert.

Carara[2]) hat einen Hund von 11 kg, welcher 9.5 g Antipyrin erhalten hatte, nach 24 Stunden getötet; es fand sich reichlich Antipyrin in dem in der Blase enthaltenen Harn, Spuren in den Organen und im Magendarminhalt. Ein Hund von 9.5 kg starb 2 Stunden nach 15 g Antipyrin, dieses war aus dem Magen fast vollständig verschwunden; der Harn enthielt nur Spuren, während die Organe reich daran waren, vor allem Leber, dann Gehirn und Nieren. Das Antipyrin wird also schnell resorbiert, aber langsam ausgeschieden.

Nach Cesari[3]) wird Antipyrin schnell resorbiert und auch schnell im Harn wieder ausgeschieden.

Nach Mercier[4]) hat Antipyrin weder in verdünnten noch in konzentrierten Lösungen irgend einen Einfluß auf den polarisierten Lichtstrahl; im Gegenteil, Antipyrin, das aus dem Organismus ausgeschieden ist, oder vielleicht seine Umwandlungsprodukte, lenken die Polarisationsebene nach links; im 200 mm-Rohr hat Verfasser eine Linksdrehung von -0.5^0 -2^0 -3^0 gefunden. Er konnte aber keine Reduktion der Fehlingschen Lösung beobachten, sondern nur eine teilweise Entfärbung des Reagens, welches eine graugrüne Farbe annimmt. Lawrow[5]) hat die Antipyrinausscheidung beim Hunde untersucht. Er hat einen Hund von 35.5 kg $2^1/_2$ Wochen lang in zwei Versuchsperioden täglich mit 4—10 g Antipyrin gefüttert.

Die verschiedenen Antipyrinharne zeigten eine Linksdrehung von -0.15^0 bis -0.5^0, je nach der Harnmenge und Antipyringabe. Die

[1]) Berl. klin. Wochenschr., 1884, Nr. 36.
[2]) Ann. di chim. e di Farmacol., 4. Ser., Bd. IV, S. 81—87.
[3]) Ann. di chim. e di Farmacol., 4. Ser., Bd. III, S. 258.
[4]) Journ. de Pharm. et de Chim., 5. Ser., 21, S. 195 (1890).
[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem., 32, S. 111—120.

meisten Harne ergaben auch ein positives Resultat bei der Trommerschen Probe. Nach Kochen mit verdünnten Säuren trat Rechtsdrehung von — 0.1° bis — 0.3° auf. Antipyrin als solches konnte gar nicht oder entweder nur in Spuren nachgewiesen werden.

Alle diese Tatsachen ließen eine Paarung mit Glukuronsäure vermuten, welche als ein Baryum-Doppelsalz von der empirischen Formel $(C_{17}H_{19}N_2O_8)_2 + BaCl_2$ isoliert werden konnte. Lawrow nimmt an, daß der Paarling der Säure kein Antipyrin als solches ist, sondern es bildet sich erst ein Oxyantipyrin vielleicht nach der Formel

$$C_6H_5N\begin{cases} CO\text{———}CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ N(CH_3)\text{—}C.CH_2OH \end{cases}$$

welches unter Wasserabspaltung mit der Säure zusammentritt. Diese Verbindung konnte aus ihren wässerigen Lösungen nicht extrahiert werden.[1])

In den Lehrbüchern der Toxikologie oder Arzneimittellehre findet man dieselben widersprechenden Angaben.

Nach Kobert[2]) erscheint das Mittel unverändert im Harn, zum Teil als Ätherschwefelsäure.

Lewin[3]) ist geneigt, eine partielle Zersetzung anzunehmen, jedoch meint er, daß auch unverändertes Antipyrin den Körper verläßt.[4])

Nach Kunkel[5]) wird Antipyrin als solches im Harn (zum Teil an Schwefelsäure gebunden) ausgeschieden. In manchen Lehrbüchern, welche nach der Lawrowschen Veröffentlichung (1900) erschienen sind, findet man die beim Hund aufgefundene Paarung mit Glukuronsäure angegeben. — So z. B. bei Lewin[6]) (in der französischen Ausgabe seiner Toxikologie), dann bei Cloëtta-Filehne[7]), S. Fränkel[8]) und Rosenthaler.[9])

Es ist aber fraglich, ob man diesen Schluß ohne weiteres auf den Menschen übertragen kann, weil, wie bekannt, die verschiedensten Tierarten und der Mensch sich in bezug auf die Fähigkeit, die Paarung mit Glukuronsäure einzugehen, den einzelnen Stoffen gegenüber vielfach verschieden verhalten. (Hoppe-Seyler und Thierfelder, Handbuch der phys. und path.-chem. Analyse, S. 256.)

---

[1]) Ich bemerke hier, daß auf synthetischem Wege ein Oxyantipyrinderivat in Stellung 4 von Pschorr erhalten worden ist. (Beilstein, Bd. IV.)

$$C_6H_5N\begin{cases} CO\text{———}C.OH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ N(CH_3)\text{—}C.CH_3 \end{cases}$$

Über die eigentliche Stellung des OH seiner Oxyantipyrinformel sagt Lawrow, daß, solange der Paarling nicht näher untersucht ist, nichts ausgesagt werden kann.

[2]) Lehrb. d. Pharmakotherapie, 1897, S. 229.

[3]) Die Nebenwirkungen der Arzneimittel, 1899, S. 458.

[4]) Um ganz genau zu sein, muß man hier betonen, daß das vorliegende Studium nur die Ausscheidung im Harn anbetrifft. Es scheint aber, daß der Nierenweg nicht der einzige ist, auf dem das Antipyrin den Körper verläßt. Lewin (loc. cit.) zeigt, daß die Substanz, wenngleich in kleinen Mengen, auch in die Milch übergeht.

[5]) Lehrb. d. Toxikologie, 1897.

[6]) Traité de Toxicologie, traduit par Pouchet, Paris 1903, S. 553.

[7]) Lehrb. d. Arzneimittellehre, 1901.

[8]) Arzneimittelsynthese, 1906, S. 161.

[9]) Die neueren Arzneimittel der organ. Chemie, 1906.

Bevor ich meine Untersuchung begann, war zu prüfen, wie sich Antipyrin, in normalem Harn gelöst, gegenüber Kaliumwismutjodid verhält. 1 g Antipyrin wurde in 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuertem Harn gelöst, durch Kaliumwismutjodidlösung gefällt, der Niederschlag mit einer Anreibung von krystallisiertem Natriumkarbonat + 10prozentiger Natronlauge zerlegt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein krystallisierter Rückstand, der, in Wasser gelöst, sämtliche Antipyrinreaktionen ergab.

Die Purinkörper des normalen Harns sind durch Kaliumwismutjodid fällbar. Es bildet sich (es wurde mit einem Liter angesäuertem Harn gearbeitet) ein sehr feiner Niederschlag, der sich nach längerem Stehen am Boden des Gefäßes ansammelt. Nach Zerlegung des Niederschlages und Ausschüttelung mit Chloroform bekam man keinen Rückstand. Somit war es möglich, die Basen, welche im Harn mit Antipyrin zusammenfallen, von dem letzteren zu trennen, falls Antipyrin als solches vorhanden wäre.

Die Untersuchungen wurden beim gesunden Menschen durchgeführt. Es waren meist junge Leute aus der chirurgischen Abteilung eines Krankenhauses mit leichten Verletzungen, welch letztere ohne Fieber und ohne jeglichen Einfluß auf den allgemeinen Zustand waren. Ihr Harn war frei von Albumin oder Zucker. Während der ganzen Versuchszeit wurde ihre gewöhnliche Ernährungsweise nicht verändert. Sie bekamen morgens, sofort nachdem sie den Harn ließen, 1 g Antipyrin und eine halbe Stunde später noch 1 g drei Tage lang. In einem Falle wurde 3 g täglich, 2 + 1 nach einer Stunde Intervall, zwei Tage lang gegeben.

Einer meiner Freunde hat die Güte gehabt, 5 g Antipyrin in 2 + 2 + 1 nach je einer Stunde einzunehmen.

Der Harn wurde nach der letzten Gabe noch so lange angesammelt, als die Eisenchloridreaktion eintrat.

Schon eine Stunde nach der Einnahme zeigte der Harn eine rötliche Farbe, und Antipyrin war mit Eisenchlorid nachweisbar. Die rote Farbe ist nach 24—26 Stunden verschwunden. Die Antipyrinausscheidung dauert aber fort, und man kann Antipyrin (nach 2—3 g) noch nach 36 Stunden nachweisen. Nach 5 g, 48 Stunden nach Einnahme, ist immer noch Antipyrin im Harn aufzufinden. Nach 50 Stunden trat die Reaktion nicht mehr ein. Die Eisenchloridreaktion erwies sich viel empfindlicher als die Isonitrosoreaktion. Es empfiehlt sich, die Reaktion durch Überschichtung des Harns mit stark verdünnter Eisenchloridlösung auszuführen; es bildet sich ein schöner roter Ring. Man kann auch in einer kleinen Harnmenge die Phosphate mit Eisenchlorid ausfällen, abfiltrieren und dem Filtrat noch Reagens zusetzen, bis die rote Farbe erscheint. Die Farbe ist besonders auffällig, wenn man Antipyrinharn mit in derselben Weise behandeltem normalen Harn vergleicht.

Die unten beschriebenen Prüfungen wurden mit dem Antipyrinharn jeder Versuchsperiode wiederholt.

Der Harn reagiert schwach sauer und reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Er hat eine so dunkelrote Farbe, daß, ohne partielle Entfärbung durch Tierkohle, die Untersuchung der optischen Aktivität

unmöglich ist. Nach der Entfärbung zeigten die verschiedenen Harnproben im Halbschattenpolarimeter bei 1 cm langer Röhre $\alpha_D = -0.09^0$, -0.12^0, -0.15^0, -0.22^0 (normaler Harn zeigt auch schwache Linksdrehung).

Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde ein kleiner Anteil eine Viertelstunde lang gekocht. Der Harn nimmt eine stark dunkelbraune Farbe an.

Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, sondern die blaue Farbe geht, wie schon Mercier beobachtet hat, in eine grüne bis schmutziggrüne über. Orcin- oder Phloroglucinproben (nach Salkowski, im Vergleich mit normalem Harn angestellt) fielen negativ aus. Das Drehungsvermögen (nach Entfärbung) bleibt immer schwach nach links, wie vor dem Kochen mit Säure.

Die ganze Harnmenge jeder Versuchsperiode (entsprechend also: drei Tage × 2 g = 6 g, zwei Tage × 3 g = 6 g Antipyrin; ein Tag à 5 g Antipyrin) wurden auf dem Wasserbade zwischen 70—80° eingeengt bis 500—600 ccm, alsdann mit Schwefelsäure zu einer 10prozentigen Lösung angesäuert und mit Kaliumwismutjodidlösung gefällt. Nach Absetzen und Auswaschen mit schwach angesäuertem Wasser wurde der Niederschlag zerlegt. Da das Silberkarbonat gegenüber dem Natriumkarbonat + Natronlauge manche Vorzüge bietet (der Antipyrinniederschlag wird rascher zerlegt und die erzielte Lösung ist kaum gelblich gefärbt), wurde Silberkarbonat als Zerlegungsmittel gebraucht.

Die Anreibung beider dauerte so lange, bis das Ganze eine gelbe Farbe angenommen hat und das Filtrat keine Jodreaktion mehr ergibt.

Das überschüssige Silber wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und H_2S durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt.

Es blieb eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit zurück, von etwa 250—300 ccm; sie reagierte auf Lackmuspapier schwach sauer und reduzierte Fehling nicht. Sie gibt weder Orcin- noch Phloroglucinreaktion und besitzt keine optische Aktivität. Die Flüssigkeit wurde nun der Spaltung unterworfen, nachdem sie mit 1 ccm Schwefelsäure auf 100 ccm Lösung angesäuert war. Die Spaltung geschah sowohl in einer Druckflasche, die in einem Kochtopf anderthalb Stunden lang bei 100° gehalten war, oder im Autoklav in demselben Zeitraume bei 100—105°. Die abfiltrierte Lösung bietet hierauf dieselbe gelbliche Farbe und gibt noch intensive Antipyrinreaktionen. Die Prüfungen auf Glukuronsäure blieben erfolglos. Die Lösung hat keinen Einfluß auf den polarisierten Lichtstrahl; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert; die Orcin- und die Phloroglucinreaktionen bleiben aus.

Es wurde zum weiteren Nachweis der Glukuronsäure untersucht, ob mit salzsaurem p-Bromphenylhydrazin eine krystallisierende Verbindung entsteht.[1]) 200 ccm der betreffenden Lösung, nach genauer Neutralisation durch Natriumkarbonat, wurden auf dem Wasserbade erwärmt und mit p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Es entstanden aber nicht die hellgelben Nadeln von glukuronsaurem p-Bromphenylhydrazin, sondern nur ein brauner amorpher Niederschlag, wie auch

[1]) P. Mayer und C. Neuberg, Über den Nachweis gepaarter Glukuronsäuren und ihr Vorkommen in normalem Harn. Ztschr. f. phys. Chem., Bd. XXIX, S. 257.

Mayer[1]) beobachtet hat in den Fällen, in welchen Glukuronsäure nicht vorhanden war. Die Abscheidung besteht, nach **Mayer**, aus Zersetzungsprodukten des Phenylhydrazins.

Somit war bewiesen, daß eine Paarung des Antipyrins mit Glukuronsäure nicht stattfindet.

Die Schwefelsäurebestimmungen sind nach der von **Salkowski** empfohlenen Methode ausgeführt worden. Man ermittelt in 100 ccm Harn die Gesamtschwefelsäure, in anderen 100 ccm desselben Harns die Ätherschwefelsäure.

Die erzielten Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle mitgeteilt.

Antipyrindosis	Harnmenge in 24 Stunden	Gesamt-schwefelsäure		Äther-schwefelsäure		Verhältnis der Sulfatschwefelsäure zu der Ätherschwefelsäure
		in 100 ccm Harn	in 24 Stunden	in 100 ccm Harn	in 24 Stunden	
a) vor Antipyringebrauch . . .	1800 ccm	0.1531	2.756	0.0141	0.2538	9.86 : 1
b) 2 g Antipyrin .	1500 „	0.1824	2.736	0.0157	0.2355	10.6 : 1
c) 2 g „ .	1350 „	0.2379	3.212	0.0226	0.3051	9.53 : 1
a) vor Antipyringebrauch . . .	1280 „	0.1926	2.465	0.0168	0.2150	10.5 : 1
b) 5 g Antipyrin	950 „	0.2198	2.0881	0.0370	0.3515	5 : 1

Die mäßigen Dosen Antipyrin scheinen, wie man sieht, keinen Einfluß auf den Schwefelstoffwechsel auszuüben, weil die Gesamtschwefelsäure, die Ätherschwefelsäure ebenso wie das Verhältnis der anorganischen und der gepaarten Säure zueinander in der Nähe der als normal[2]) betrachteten Mittelwerte schwanken, während nach größeren Dosen (5 g) die **Gesamtschwefelsäure** etwas vermindert[3]) ist und die Ätherschwefelsäure ziemlich vermehrt erscheint.

Das Verhältnis der Sulfatschwefelsäure zu der Ätherschwefelsäure setzt sich von 10 : 1 zu 5 : 1 herab. **Vor den größeren Dosen schützt sich der Organismus durch Paarung irgend einer Menge des eingeführten Antipyrins, während der andere Teil unverändert in den Harn übergeht.**

---

[1]) P. **Mayer**, Berl. klin. Wochenschr., 1899, S. 591, Nr. 617.

[2]) Gesamtschwefelsäure 2.5—3.0, Ätherschwefelsäure 0.1—0.3, Sulfatschwefelsäure zur Ätherschwefelsäure 10 : 1. Vgl. **Albu-Neuburg**, Mineralstoffwechsel, 1906.

[3]) Die Verminderung der Gesamtschwefelsäure kann in Beziehung mit der durch verschiedene Autoren (**Müller**, **Umbach**, **Vieczkowski** [Josef **Vieczkowski**-Krakau, zit. nach **Umbach**, Przeglad lekarski, IV. Jahrg., 1885, Nr. 32—48], **Riess** [L. **Riess**, Über Stickstoffausscheidung bei Antipyrin, Arch. f. exper. Path. u. Pharm., 22, S. 127]) beobachteten Verminderung des Gesamtstickstoffes unter dem Gebrauch der beträchtlichen Antipyrindosen stehen. Wie bekannt, geht die Schwefelsäureausscheidung mit der Stickstoffausscheidung durch den Harn ziemlich parallel und ihre Verminderung zeigt, daß Antipyrin in großen Dosen den gesamten Stoffwechsel verlangsamt.

Es blieb jetzt noch zu untersuchen, ob aus der Lösung, die nach Fällung des Antipyrinharns durch Kaliumwismutjodid und Zerlegung des Niederschlages mittels Silberkarbonat erzielt wurde, es nicht möglich war, das Antipyrin in reiner, krystallisierter Form zu gewinnen. — Die Lösung, die, wie schon gesagt, sehr ausgesprochene Antipyrinreaktion gab, wurde so lange mit Chloroform ausgeschüttelt, bis die Eisenchloridreaktion kaum noch bemerkbar war. Um möglichst vollständig das Antipyrin auszuziehen, wurde die Lösung alkalisch gemacht und mit Natriumsulfat übersättigt.

Die verschiedenen Chloroformauszüge wurden allmählich in derselben Uhrschale auf dem Wasserbade verdampft; der Rückstand war schon krystallisiert, aber noch gelb gefärbt. Zur Reinigung wurde er in Wasser gelöst, abfiltriert, das Filtrat verdunstet und der Rückstand in Benzol aufgelöst. Aus Benzol wurde Antipyrin durch Ligroin gefällt und mit Saugfilter abfiltriert. Sodann wurde der Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert.

Die krystallisierte Substanz wurde im Trockenschrank bei 80° getrocknet. Sie wurde als reines Antipyrin festgestellt; sie besaß einen Schmelzpunkt von 112°.

Aus den bisher geschilderten Versuchen geht hervor, daß die Paarung des Antipyrins mit Glukuronsäure in dem menschlichen Organismus nicht eintritt. Das Antipyrin geht beim Menschen unverändert in den Harn über, nur zum Teil, nach beträchtlichen Dosen, an Schwefelsäure gebunden.



VI. Arbeiten über die Darstellung galenischer Präparate.

74. Über die Zweckmäßigkeit von Perkolation oder Mazeration zur Herstellung von Tinkturen.[1])

Von J. Herzog.

Die folgenden Ausführungen wollen einen Beitrag zu der Frage liefern, ob die Tinkturen besser durch Mazeration oder durch Perkolation zu gewinnen sind.

Veranlassung zu meiner Arbeit gaben folgende Erwägungen: Die Perkolationsmethode hat bereits in so weitgehendem Maße Eingang gefunden in die fremdländischen Arzneibücher, daß auch wir deutschen Apotheker an dieser Frage nicht mehr gut vorübergehen können. So führte die amerikanische Pharmakopöe bereits 1840 die Perkolation ein und stellt heute die Methode in den Vordergrund zur Bereitung der Extrakte und Tinkturen. Ebenso schreibt bereits die Schweizer Pharmakopöe vom Jahre 1893 vor, daß nicht nur die stark wirkenden Tinkturen, wie Tinct. Strychni, Belladonnae usw., durch Perkolation bereitet werden sollen, sondern auch die gebräuchlichsten indifferenten Auszüge, wie Tinct. Valerian, Chinae, Calami usw. Endlich haben die neuen Arzneibücher mit großer Vorliebe die Perkolation auch zur Bereitung von Tinkturen herangezogen. Angesichts dieser Tatsachen erwächst auch den deutschen Apothekern die Pflicht, die Verdrängungsmethode gründlich auf ihren Wert hin zu prüfen. Entweder wir erkennen dabei den Wert des Verfahrens — und dann müssen wir es ebenfalls akzeptieren — oder wir weisen die Mazeration als ungefähr gleichwertig nach — dann gewinnen wir wenigstens die notwendige Begründung für unseren ablehnenden Standpunkt. Aber eine eingehende Prüfung erscheint mir in jedem Falle geboten.

Die neue niederländische Pharmakopöe sucht einen Ausweg aus diesem Zweifel, indem sie vorschreibt, daß diejenigen Tinkturen, für die keine besondere Bestimmung getroffen, entweder durch Perkolation oder durch Mazeration bereitet werden können. Dieser Ausweg erscheint recht bequem, aber nicht gerade glücklich. Denn die Tinkturen besitzen — wie ich später ausführen werde — einen sehr verschiedenen Gehalt, je nachdem sie durch Perkolation oder Mazeration gewonnen sind. Wird also die Wahl der Methode in das freie Ermessen des Apothekers gestellt,

---

[1]) Vgl. Ber. d. D. Pharm. Ges., 1906, S. 359.

so wäre die Folge das Auftreten durchaus ungleichwertiger Präparate. Das Bestreben der deutschen Apotheker ist aber immer dahin gegangen, möglichst die Gleichwertigkeit der Präparate in allen Offizinen zu verbürgen.

Auch ein äußerer Anlaß rückt uns die Perkolationsfrage näher: Die „Internationale Konferenz zur einheitlichen Gestaltung starkwirkender Arzneimittel“, die bekanntlich im Jahre 1902 in Brüssel tagte, hat unter anderem folgenden Beschluß gefaßt: „Tinkturen aus starkwirkenden Drogen sind sämtlich 10prozentig durch Perkolation darzustellen.“ Die „Deutsche Arzneibuchkommission“ wird deshalb zu befinden haben, ob sie diese internationale Vereinbarung zu berücksichtigen hat. Ist das der Fall, so ergibt sich von selbst die weitere Frage, ob die für Tinkturen einmal eingeführte Methode nicht in ihrer Anwendung auch weiter auszudehnen ist.

Alle diese Gründe haben mich dazu bestimmt, auch meinerseits Material zur Aufklärung der Angelegenheit beizubringen.

Bevor ich zu der eigentlichen Herstellung der Tinkturen schritt, nahm ich einige Vorarbeiten allgemeinerer Natur vor: Bekanntlich gilt es als eines der Hauptgesetze der Perkolation, daß die Droge während der Extraktion stets vom Menstruum bedeckt bleibt. Diese Regel wird darauf zurückgeführt, daß die nach Ablauf der Flüssigkeit in den Perkolatorinhalt eintretende Luft einen schädigenden Einfluß ausüben soll, und zwar soll sie 1. eine Veränderung der Extraktivstoffe herbeiführen, 2. eine spätere ungleichmäßige Perkolation zur Folge haben. Zunächst schien es mir lohnend, die erste Behauptung zu prüfen, d. h. den Einfluß der atmosphärischen Luft auf Extraktivstoffe festzustellen. Es schien mir dieses um so wichtiger, als häufig von einer Oxydation, von einer Einwirkung der Luft auf Tinkturen gesprochen wird, ohne daß für diese Behauptungen Beweise exakter Natur vorliegen. Meines Wissens ist auf diesem Gebiet nur eine eingehende Arbeit erschienen, und zwar von Saussure[1]), dem bekannten Genfer Chemiker, der in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gelebt hat. Es handelte sich damals um die Frage des sogenannten „Extraktivstoffes“. Man hatte beobachtet, daß Extraktlösungen, an der Luft eingedampft, sich dunkler färben und anhaltend Extraktabsätze, dunkle Bodensätze liefern, die nach ihrer Abscheidung nicht mehr in Lösung zu bringen sind. Der französische Chemiker Vauquelin nahm an, daß allen Extrakten ein gemeinsamer Grundstoff eigen sei, der sogenannte „Extraktivstoff“, und daß die Bodensätze nichts anderes enthalten als den oxydierten Extraktivstoff. Dieser Ansicht Vauquelins trat Saussure entgegen. Er will durch Versuche festgestellt haben, daß wohl bei der Bildung der Extraktabsätze dauernd Sauerstoff absorbiert wird, daß dieser aber unmöglich den „Extraktivstoff“ oxydieren könne, weil er in ein gleiches Volumen Kohlensäure übergeführt wird (indem er den dazu nötigen Kohlenstoff der organischen

[1]) Siehe Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. II, S. 1090. – Ebenso: Lehrbuch der Chemie von Berzelius, übersetzt von Wöhler, Bd. III, S. 554.

Materie entzieht). Saussure behauptet damit, daß die Oxydation der Extraktivstoffe beim Eindampfen an der Luft eine ungemein lebhafte sei, so lebhaft, daß die angegriffenen organischen Stoffe direkt zu Kohlensäure verbrannt werden. Diese Behauptung klingt so seltsam, daß es wohl angebracht erscheint, trotz der Autorschaft von Saussure die betreffenden Versuche nachzuprüfen, zumal die Gasanalysen zu damaliger Zeit noch große Schwierigkeiten boten (Saussure war überhaupt der erste, der es lehrte, Kohlensäure als Gas quantitativ zu bestimmen). Ich behalte mir deshalb vor, auf diese Versuche zurückzukommen, falls ich das Gebiet der Extrakte später bearbeiten sollte. Einstweilen hatte es für mich nur Interesse, den Einfluß der atmosphärischen Luft auf Tinkturen festzustellen. Da hier kein Abdampfen, somit keine größere Erwärmung stattfindet, war von vornherein eine schwächere Oxydation anzunehmen. Zur genauen Feststellung traf ich folgende Versuchsanordnung:

Zu jedem Versuche wurde ein Kolben von etwa 600 ccm Inhalt mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der zwei mit Gummischläuchen und Quetschhähnen versehene Glasröhren trug. Die eine dieser Glasröhren endete unmittelbar unter dem Stopfen, während die andere bis zum Boden des Gefäßes führte. Indem ich den Kolben erst leer wog, dann mit Wasser füllte und wieder wog, bestimmte ich seinen Inhalt. Hierauf verdrängte ich das Wasser durch das betreffende Gas und verschloß die Schläuche fest durch Quetschhähne. Das Volumen des abgeschlossenen Gases war mir nunmehr bekannt. — Sodann setzte ich an das Glasrohr, das unmittelbar unter dem Stopfen endigte, einen lang ausgezogenen, unten im Rohr rechtwinkelig gebogenen Trichter, füllte hier ein bestimmtes Volumen Tinktur bzw. Extraktlösung hinein, öffnete zunächst den ersten Quetschhahn, dann vorsichtig so lange den zweiten, bis der größere Teil der Flüssigkeit in den Kolben gedrungen, schloß schnell die Klemmschrauben, bestimmte das Volumen der zurückgebliebenen Flüssigkeit und somit auch die Menge der eingedrungenen Extraktlösung. — Zog ich jetzt die Gasmenge in Betracht, die durch Eindringen der Flüssigkeit verdrängt war, so kannte ich genau den Inhalt des Kolbens, sowohl die Extrakt- als auch die Gasmenge.

Selbstverständlich mußte ich bei den folgenden Volumenberechnungen stets die Verhältnisse des Druckes und der Temperatur, ebenso die Tension des Wasserdampfes berücksichtigen. Auch war ich gezwungen, sämtliche Versuche doppelt auszuführen, da mir der Inhalt je eines Kolbens zur Untersuchung des zurückgebliebenen Gases, der des anderen Kolbens zur Extraktbestimmung diente. Schließlich muß ich erwähnen, daß ich, um vollständig den Gasaustausch zwischen der Außenluft und dem Inneren des Kolbens zu verhindern, die Gummischläuche mit Glasstäben schloß, dann die Klemmschrauben löste und endlich die Schläuche erst mit einer Kollodium-, dann mit einer Lackschicht überzog. — Ich komme nunmehr zu meinem

I. Versuch.

Es handelte sich zunächst für mich um die Feststellung, ob überhaupt ein Einfluß der atmosphärischen Luft bzw. des Sauerstoffes auf extraktreiche

spirituöse Flüssigkeiten stattfindet, bzw. wie weit dieser Einfluß sich erstreckt. Um diese Frage prinzipiell zu beantworten, schien es mir ratsam, zunächst die betreffende Einwirkung so energisch als möglich zu betreiben. Ich wendete deshalb nicht atmosphärische Luft, sondern käuflichen, etwa 90prozentigen Sauerstoff an und suchte die eventuelle Oxydationswirkung durch den Einfluß des Sonnenlichtes zu vergrößern. Da ferner die Tinktur im Perkolator anfänglich sehr gehaltreich ist, nahm ich als Versuchsobjekt nicht eine Tinktur, sondern ein Fluidextrakt. Ich wählte Extr. Hydrast. canadens., weil diese Flüssigkeit eine selten exakte Alkaloidbestimmung gestattet und deshalb genau den Grad ihrer Zersetzung zu erkennen gibt. — Den käuflichen Sauerstoff analysierte ich zunächst. Er zeigte sich frei von Kohlensäure und enthielt 12.2% fremde Gase (Stickstoff usw.).

Nach diesen Vorarbeiten füllte ich in oben beschriebener Weise zwei Kolben mit Sauerstoff und Hydrastisextrakt und bewahrte sie vier Wochen auf, indem ich sie möglichst oft dem Sonnenlicht aussetzte. Erwähnen muß ich dabei, daß der Versuch im Monat August stattfand, daß daher die Belichtung und die damit verbundene Temperaturerhöhung recht beträchtliche waren. Nach Ablauf genannter Zeit füllte ich das Gas des ersten Kolbens in einen Meßzylinder über und ersah, daß tatsächlich ein nicht unbeträchtlicher Gasverlust eingetreten war. Bei Beginn des Versuches waren vorhanden gewesen bei 22° Temperatur und 756 mm Druck 608.5 ccm feuchter Sauerstoff. Das entspricht, auf Normalverhältnisse zurückgeführt, einem Volumen von 545 ccm trockenen Gases. Nach Beendigung des Versuches waren bei 19° Temperatur und 764 mm Luftdruck zurückgeblieben 556 ccm Gas. Das entspricht, wieder auf Normalverhältnisse zurückgeführt, 511 ccm. Es waren also 545—511 = 34 ccm Sauerstoff tatsächlich absorbiert worden. — Nach dieser Feststellung unterwarf ich das aufgefangene Gas einer Analyse und stellte 2.2% Kohlensäure fest. Somit war der Beweis erbracht, daß bei diesem Versuch eine nicht unbeträchtliche Oxydation stattgefunden hatte und daß diese Oxydation teilweise bis zur Bildung von Kohlensäure fortgeschritten war. Es gewinnt somit die Behauptung Saussures immerhin an Wahrscheinlichkeit.

Von besonderem Interesse war es nunmehr, festzustellen, in welcher Weise die Oxydation auf die Extraktivstoffe selbst eingewirkt hatte. Ich unterwarf deshalb den Inhalt des zweiten Kolbens einer Alkaloidbestimmung. — Das Extr. Hydrastis, das ich aus einer Großdrogenhandlung bezogen hatte, war etwa zwei Monate alt und besaß zu Beginn des Versuches einen Hydrastingehalt von 1.68%. Nach der Einwirkung des Sauerstoffes war der Hydrastingehalt auf 1.1%, also um ein Drittel zurückgegangen. Diese Tatsache beweist ergänzend, daß die Oxydation eine nicht unbeträchtliche Zersetzung des wichtigsten der Extraktivstoffe herbeigeführt hatte.

15 g des Extraktes, vor Beginn des Versuches nach unserem Arzneibuch geprüft, ergaben 0.168 g Hydrastin. Dagegen ergaben die beiden nach der Oxydation vorgenommenen Bestimmungen folgende Resultate:

1. 0.1106 Hydrastin
2. 0.1094 "

Durchschnitt: 0.11 Hydrastin

II. Versuch.

Der zweite Versuch geschah in der Absicht, das direkte Sonnenlicht auszuschalten und festzustellen, ob und wie weit die Oxydation nun vor sich gehen würde. — Ich füllte also zwei weitere Kolben in derselben Weise wie vorher beschrieben und bewahrte sie vier Wochen im zerstreuten Tageslicht auf, freilich bei einer Temperatur, die am Tage meist über 25° ging. Ich erwähne diese Temperatur, weil sie vielleicht für den Verlauf des Prozesses nicht ohne Bedeutung ist. Nach Ablauf genannter Zeit füllte ich wieder das Gas des ersten Kolbens in einen Meßzylinder über. Zu Beginn des Versuches waren vorhanden gewesen 599 ccm feuchter Sauerstoff bei 22° Temperatur und 756 mm Luftdruck (außerdem 45 ccm Extrakt). Das entspricht 537.4 ccm trockenem Gase bei Normalverhältnissen. Zurückgeblieben waren 570 ccm nasses Gas bei 19° und 764 mm Druck, also auf Normalverhältnisse zurückgeführt 524.4 ccm. Es waren also 537.4—524.4 = 13 ccm Sauerstoff absorbiert worden. Also wiederum hatte eine Oxydation stattgefunden, freilich in weit geringerem Maße als bei Versuch I. — Ein entsprechendes Resultat erhielt ich, als ich das zurückgebliebene Gas untersuchte und einen Kohlensäuregehalt von 0.83% feststellte gegen 2.2% im ersten Versuch. — Als ich schließlich das Extrakt des zweiten Kolbens untersuchte, fand ich einen Hydrastingehalt von 1.51%. Der Alkaloidgehalt war also hier in Übereinstimmung mit dem ganzen Bilde nur um 10% zurückgegangen.

Die Gegenüberstellung der Resultate dieser beiden Versuche beweist auf das deutlichste, daß gerade durch das Mitwirken von Licht und Wärme die Oxydation und damit die Zersetzung der Extraktivstoffe weitgehend gefördert wird. Der alte Brauch der Apotheker, Fluidextrakte und Tinkturen in kühlen, schattigen Räumen zu bereiten und aufzubewahren, erscheint daher als eine Gewohnheit, deren Berechtigung auch hier experimentell nachgewiesen ist. — Erwähnen möchte ich zu diesem Punkte noch folgendes: Von vornherein schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Sonnenlicht an sich eine Zersetzung herbeizuführen imstande ist. Ich füllte deshalb ein Fläschchen mit Hydrastisextrakt bis unter den Stopfen, schloß es fest und setzte es zugleich mit dem Kolben des Versuches I dem direkten Sonnenlicht aus. Die Untersuchung ergab, daß dieses Extrakt den gleichen Hydrastingehalt wie vorher besaß, daß also das Sonnenlicht im Versuch I nur den Zersetzungsprozeß unterstützt, nicht herbeigeführt hatte. — Nachdem nunmehr die Einwirkung von 90prozentigem Sauerstoff auf Extraktivstoffe festgestellt war, schritt ich zu der für die Praxis viel wichtigeren Untersuchung, wie unsere gewöhnliche atmosphärische Luft auf diese Stoffe einwirkt. Ich war zunächst von der Behauptung vieler Fachgenossen ausgegangen, daß bereits die in den Perkolatorinhalt eintretende Luft Veränderungen der Extraktivstoffe herbeiführen soll. Da der ganze Perkolationsvorgang nur wenige Tage in Anspruch

nimmt, konnte ich zur Beantwortung dieser Frage auch zunächst eine geringere Einwirkungszeit in Betracht ziehen. Umgekehrt mußte ich bedenken, daß der Auszug im Perkolator, sobald die Hauptflüssigkeit abgelaufen ist, auf der Droge fein verteilt ist, daß daher die eindringende Luft eine sehr große Oberfläche antrifft. Um daher im Versuch das Bild der Wirklichkeit möglichst zu erreichen, befestigte ich den mit Luft und Hydrastisextrakt gefüllten Kolben auf einer Schüttelmaschine und brachte so vier Tage hindurch Gas und Extrakt in möglichst innige Berührung. Die Luft selbst hatte ich vorher vollständig von Kohlensäure befreit. Nach Ablauf der Einwirkungszeit stellte ich fest, daß die Gasmenge dieselbe geblieben. Ebenso zeigte sich das wiedergefundene Gas frei von Kohlensäure. Eine Oxydation war also in diesem kurzen Zeitraum nicht eingetreten und somit der Beweis erbracht, daß von der in den Perkolatorinhalt eintretenden atmosphärischen Luft für die Extraktivstoffe nichts zu befürchten ist. — Viel wichtiger wird freilich die Beantwortung der Frage sein, wie Luft bei längerer Dauer auf Tinkturen einwirkt. Ich habe deshalb zunächst CO_2-freie Luft auf Chinatinktur bzw. auf Strychnustinktur vier Wochen lang einwirken lassen und in beiden Fällen festgestellt, daß eine Gasverminderung nicht eingetreten oder doch in so geringem Maße, daß der Unterschied innerhalb der Versuchsfehler liegt. Vor allem erwies sich das wiedergefundene Gas stets frei von Kohlensäure. — Aber auch die Einwirkungszeit von vier Wochen kann um so weniger genügen, als die Tinkturen in den Apotheken meist ein Jahr und darüber alt werden. Auf derartig große Zeiträume habe ich meine Gasuntersuchungen bisher nicht ausdehnen können. Doch wäre dieses vielleicht um so nötiger, als theoretisch anzunehmen ist, daß bei großer Zeitdauer die atmosphärische Luft schließlich denselben Effekt wie 90prozentiger Sauerstoff erzielen muß. Ich behalte mir deshalb vor, später noch einmal auf diese Frage zurückzukommen. Doch schon heute glaube ich sagen zu können, daß die atmosphärische Luft, wenn überhaupt, so doch sehr langsam auf Tinkturen zersetzend einwirkt. Ich habe nämlich — wie ich nachher ausführlicher auseinandersetzen werde — vor etwa einem Jahre bzw. einem halben Jahre sechs Tinkturen hergestellt und genau auf ihren Gehalt untersucht. Die Flüssigkeiten bewahrte ich in großen, zum Teil mit Luft gefüllten Flaschen auf. Jetzt prüfte ich die Tinkturen wieder und stellte fest, daß sie unbedeutend in ihrem Gehalt zurückgegangen. Nur Chinatinktur hatte 10% der Alkaloide verloren. Eine nennenswerte Zersetzung der von mir hergestellten Tinkturen war also in dem Zeitraum eines Jahres durch den Einfluß der atmosphärischen Luft nicht eingetreten. Ob diese Verhältnisse bei allen Tinkturen zutreffen, vermag ich heute noch nicht zu sagen.

Gegen meine bisherigen Ausführungen könnte eingewendet werden, daß ich bei den ersten Versuchen den 90prozentigen Sauerstoff nur auf Extr. Hydrast. habe einwirken lassen, daß daher die diesbezüglichen Resultate nicht ohne weiteres zu verallgemeinern sind. Dieser Einwand würde zunächst um so berechtigter erscheinen, als gerade der wichtigste Bestandteil des Hydrastisextraktes, das Hydrastin, sich besonders gut zur Oxydation eignet, indem es in Hydrastinin übergeht. Daß aber bei meinen

Versuchen nicht diese einfache Oxydation in Hydrastinin stattgefunden, beweist schon das Auftreten von Kohlensäure und die Tatsache, daß zur Oxydation des Hydrastins weit stärkere Mittel (z. B. Salpetersäure) erforderlich sind. — Auch würde für eine direkte Oxydation der Extraktstoffe die tatsächlich verbrauchte Sauerstoffmenge viel zu gering sein. — Ich nehme vielmehr an, daß durch den Einfluß des Sauerstoffes zunächst die in allen Extrakten vorhandenen Grundstoffe, z. B. Kohlenhydrate, Gerbstoffe usw., eine Zersetzung erleiden und daß die spezifischen Bestandteile wie die Alkaloide, schon weil sie in so geringer Menge vorhanden, erst sekundär in Mitleidenschaft gezogen werden. Immerhin habe ich noch zur Sicherheit Extract. Frangulae zur Untersuchung herangezogen und auf diese Flüssigkeit ebenso wie auf Hydrastisextrakt Sauerstoff bzw. atmosphärische Luft einwirken lassen. Das Bild war wieder genau dasselbe:

Zunächst füllte ich zwei Kolben mit Sauerstoff und Frangulaextrakt und bewahrte sie vier Wochen auf, indem ich sie möglichst oft dem Sonnenlicht aussetzte. Zu Beginn des Versuches hatte der erste Kolben enthalten: 50 ccm Extrakt und (ich führe der Einfachheit halber gleich die reduzierten Zahlen an) 559.5 ccm Sauerstoff. Nach Ablauf genannter Zeit waren 520 ccm Gas übrig geblieben, also zunächst 39.5 ccm Sauerstoff absorbiert worden. Außerdem enthielt das aufgefangene Gas 1.1% Kohlensäure. — Eine entsprechende Veränderung konnte ich bei dem Extrakt des zweiten Kolbens feststellen, das vor dem Versuch 17.84% Trockenextrakt besaß, nach dem Versuch nur 16.34%.

Als ich schließlich CO_2-freie Luft und Frangulaextrakt in einen Kolben brachte und diesen vier Tage lang in der Schüttelmaschine bewegte, konnte ich weder eine Gasverminderung, noch das Vorhandensein von Kohlensäure nachweisen.

Das Ergebnis der Versuche mit Frangulaextrakt deckt sich also vollständig mit den bei Hydrastisextrakt erhaltenen Resultaten. Vor allem deutet das Auftreten von CO_2 bei der Behandlung mit Sauerstoff wieder auf eine tiefgehende Zersetzung hin. Angesichts dieser übereinstimmenden Resultate bei Verwendung der verschiedenartigen Extrakte ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß zunächst die allgemeinen Extraktivstoffe oxydiert werden. Wie weit sodann im speziellen Falle die wirksamen Substanzen in diesen Zersetzungsprozeß hineingezogen werden, wird von der chemischen Natur der Stoffe abhängen und kann demnach von Fall zu Fall verschieden sein. — Jedenfalls kann ich die Ergebnisse meiner bisherigen Versuche in folgendem zusammenfassen:

> Extraktlösungen erleiden unter der Einwirkung von Sauerstoff eine ziemlich weitgehende Oxydation, die teilweise bis zur Bildung von Kohlensäure fortschreitet. Diese Oxydation wird wesentlich gesteigert durch den Einfluß von Licht und Wärme. — Dagegen wirkt unsere atmosphärische Luft innerhalb kurzer Zeiträume, etwa vier Wochen, auf Extraktlösungen oder Tinkturen nicht ein; selbst innerhalb eines Jahres führte sie bei den von mir hergestellten Tinkturen keine Zersetzung herbei, die praktisch von besonderem Belang ist.

Ich komme nunmehr zum Hauptpunkt meines Berichtes, zur Darstellung der Tinkturen selbst. Dabei erwähne ich zunächst, daß jede Tinktur auf dreierlei Art bereitet wurde, einmal durch einfache Mazeration, dann durch wiederholte Mazeration und schließlich durch Perkolation. Selbstverständlich achtete ich sorgfältig darauf, daß zu den Parallelversuchen die gleichen Drogen sowie die gleichen Menstrua verwendet wurden, so daß die verschiedenen Resultate einzig auf Rechnung der Methoden zu setzen sind. Das Ergebnis der wiederholten Mazeration war übrigens ein so wenig erfreuliches, daß ich die betreffenden Resultate wie überhaupt die ganze Versuchsreihe fortgelassen habe.

Als Versuchsobjekte wählte ich fast ausschließlich Drogen, deren Auszüge eine exakte chemische Wertbestimmung, eine Alkaloidbestimmung, zulassen. Ich bereitete deshalb zunächst Tinct. Strychni, Tinct. Chinae und daneben Tinct. Gentian. Die Resultate waren für die Perkolation überraschend gute. Wohl war ich an diese Methode mit den besten Erwartungen herangetreten und hatte dieser günstigen Meinung schon früher Ausdruck gegeben, indem ich meinen vorjährigen Vortrag in der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft mit den Worten schloß: „Ich glaube, daß die Pharmazeuten sich immer mehr der Verdrängungsmethode zuwenden werden.“ — Es war aber doch für mich überraschend, festzustellen, daß die durch Perkolation gewonnenen Tinkturen sich durchschnittlich um 15% stärker erwiesen als die durch Mazeration hergestellten Auszüge. Erst wiederholte Alkaloidbestimmungen und die Tatsache, daß sämtliche Tinkturen dasselbe Ergebnis brachten, konnten mich davon überzeugen, daß nicht ein Fehler auf meiner Seite vorlag.

Die Eigenschaften der dargestellten Tinkturen veranschaulicht folgende Tabelle:

	Die durch Perkolation hergestellten Tinkturen enthielten	Die durch Mazeration hergestellten Tinkturen enthielten	Mehrgehalt der durch Perkolation gewonnenen Tinkturen
	%	%	%
Tinct. Chinae .	0.860 Alkaloide	0.768 Alkaloide	11.9 Alkaloide
Tinct. Strychni 1:5 . . .	0.658 „	0.565 „	16.4 „
Tinct. Gentian.	8.4 Trockenextrakt (Spez. Gew. 0.928)	7.18 Trockenextrakt (Spez. Gew. 0.919)	16.9 Trockenextrakt

Nach diesen für die Perkolation günstigen Resultaten suchte ich das Bild zu vervollständigen. Bisher hatte ich eine Rinden-, eine Samen- und eine Wurzelart in Anwendung gebracht. Um Pflanzenteile von verschiedenartigstem Gefüge zu verwenden, wählte ich noch eine Blattart, nämlich Fol. Hyoscyami, ferner Tubera Aconiti und den besonders fettreichen Samen von Datura Stramonium. Die Resultate waren für die Perkolation wieder gleich günstige.

Die bisher mitgeteilten Resultate zeigen zur Genüge, daß die Verdrängungsmethode geradezu einen Vorteil auch auf wirtschaftlichem Gebiete bedeutet, da 100 g durch Perkolation gewonnene Tinktur denselben

	Die durch Perkolation hergestellten Tinkturen enthielten	Die durch Mazeration hergestellten Tinkturen enthielten	Mehrgehalt der durch Perkolation gewonnenen Tinkturen
	%	%	%
Tinct. Aconiti .	0.074 Alkaloide	0.064 Alkaloide	15.6 Alkaloide
Tinct. Hyoscyami . . .	0.0099 „	0.0086 „	15.1 „
Tinct. stramonii . . .	0.0459 „	0.0402 „	12.4 „

Wert besitzen wie 115 g durch Mazeration hergestellte Flüssigkeit. An 1 kg also gewinnt man gewissermaßen 150 g. Nach dem bisherigen Ausfall der Versuche dürfte daher die Wahl zwischen den beiden Methoden nicht zweifelhaft sein.

Nunmehr war ich bemüht, auch sämtliche Gesichtspunkte heranzuziehen, die gegen die Perkolation sprechen könnten. Es wird zunächst oft die Behauptung aufgestellt, daß die durch Perkolation gewonnenen Tinkturen zwar anfänglich sehr gehaltreich sind, aber so stark „absetzen“, daß sie bald den durch Mazeration gewonnenen Auszügen gleichen. Hierzu muß ich zunächst bemerken, daß ich einen wesentlichen Unterschied in den Bodensätzen der verschieden hergestellten Tinkturen nicht bemerkt habe. Höchstens bei der durch Perkolation hergestellten Tinct. Chinae fand ich einen relativ stärkeren Absatz. — Ferner kann ich zur Beantwortung dieser Frage exakte Zahlen mitteilen: Die drei auf der ersten Tabelle angeführten Tinkturen hatte ich vor einem Jahre bereitet, die drei letztgenannten vor einem halben Jahre. Die bisher mitgeteilten Ziffern des Alkaloidgehaltes bezogen sich auf die Zeit unmittelbar nach der Darstellung. Nunmehr nahm ich wiederum Bestimmungen vor und konnte zunächst bei den vor sechs Monaten hergestellten Tinkturen feststellen, daß sie kaum im Gehalt zurückgegangen waren. Die Zeit eines halben Jahres hatte also die durch Perkolation hergestellten Auszüge nicht abschwächen können.

Dagegen zeigten die vor einem Jahre bereiteten Tinkturen einen geringen Rückgang. Aber dieser Verlust war in entsprechendem Maße bei den durch Mazeration hergestellten Auszügen ebenfalls eingetreten. Die Strychnostinkturen hatten ziemlich gleichmäßig etwa 5%, die Chinatinkturen gegen 10% ihres Alkaloidgehaltes verloren. Die Enziantinkturen endlich hatten in einem Jahre eine nachweisbare Einbuße an Extraktivstoffen nicht erlitten.

Besser freilich als alle Zahlenreihen wird der eigene Augenschein von der Haltbarkeit und Überlegenheit der durch Perkolation gewonnenen Tinkturen überzeugen. (Redner zeigte einige Proben.) In den Gläsern, die nebeneinander stehen, finden sich paarweise immer dieselben Tinkturen, nur einmal durch Perkolation, einmal durch Mazeration hergestellt. Die durch „Verdrängung“ hergestellten Auszüge sind so viel gehaltreicher und dunkler geblieben, daß sie auf einen Blick erkennen lassen, nach welcher Methode sie gewonnen

sind. Dabei sind zwei der Tinkturen ein Jahr alt, die dritte ein halbes Jahr. — Durch diese Ausführungen ist wohl einwandsfrei der Beweis erbracht, daß der durch die Perkolation gewonnene Vorteil ein bleibender ist.

Ferner wird gegen die Verdrängungsmethode eingewendet, daß sie eine nicht unbeträchtliche Mehrarbeit gegenüber der Mazeration erfordere. Dieser Einwand ist nicht unberechtigt, erfordert aber auch eine Einschränkung. Mir scheint, daß die Ausführung der Methode noch immer mit der Anwendung vieler Handgriffe verbunden ist, die nur das Verfahren mit einem gewissen geheimnisvollen Nimbus umgeben. Jedenfalls gestaltete ich die Zubereitung der oberwähnten Tinkturen möglichst einfach und erzielte doch, wie nachgewiesen, gute Resultate. Zunächst mischte ich sorgfältig die betreffenden Drogenpulver mit einem Drittel ihres Gewichtes an Menstruum und stopfte nach drei Stunden das Gemisch ziemlich fest in den Perkolator, dessen Spitze ich durch einen Gummischlauch mit einem Glasrohr verbunden hatte. Nachdem ich das Glasrohr mit der Öffnung nach oben an den Perkolator festgebunden, goß ich so lange Menstruum in das Gefäß, bis die Flüssigkeit im Rohr über der Höhe der Droge stand. Nunmehr schloß ich den Gummischlauch mit einer Klemmschraube und ließ das Ganze 48 Stunden stehen, worauf ich mit der Verdrängung begann. Hierbei achtete ich freilich sorgsam darauf, daß die Ausflußgeschwindigkeit die vorgeschriebene blieb.

Die angewandte Flüssigkeitsmenge betrug das Fünffache des Gewichtes der Vegetabilien. Zum Schluß brachte ich die feuchte Droge in die Presse und erzielte so durchschnittlich die gleiche Ausbeute wie bei der Mazeration.

So einfach ich freilich auch die Perkolation gestaltete, sie erfordert noch immer eine erhöhte Arbeitsleistung. Deshalb darf ich vielleicht auf einen rein materiellen Gesichtspunkt hinweisen. Wenn die Kommission zur Festsetzung der Arzneitaxe sich davon überzeugt, daß hier wirklich der Apotheker mit größerer Mühewaltung gehaltreichere Präparate liefert, so wird sie eventuell die entsprechenden Preise zu erhöhen geneigt sein. Sie wird dazu eventuell um so eher bereit sein, als der Apotheker wahrscheinlich gezwungen wäre, im Handverkauf die alten Preise beizubehalten, einzig in dem Bestreben, das denkbar Beste abzugeben.

Ich komme nunmehr zu dem letzten, wohl aber wirksamsten Einwand gegen die Perkolationsmethode. Das Verfahren erfordert bekanntlich die Anwendung grober Pulver, deren Einkauf für den Apotheker recht viel mißliches hat. Wohl werden heute unsere jungen Fachgenossen schon weitgehend in der mikroskopischen Untersuchung vegetabilischer Pulver ausgebildet. Auch gestatten Drogen, wie Cort. Chinae, eine exakt chemische Wertbestimmung. Aber es scheint mir doch unzweifelhaft, daß Drogen wie Rad. Valerianae, Rhizom. Calami usw. besser ganz wie gestoßen bezogen werden. Auch der Einkauf aus renommierten Drogenhandlungen kann die eigene Prüfung seitens der Apotheker, auf der allein die Verantwortlichkeit beruhen soll, nicht ersetzen. Es liegt hier ein Mißstand auf

seiten der Perkolationsmethode vor, der sich wohl nur durch Anschaffung von Zerkleinerungsmaschinen für die einzelnen Laboratorien beseitigen ließe.

Daß übrigens eine kleine Anzahl von Tinkturen, wie Tinct. Opii, Arnicae, Rhei usw., am besten nach der Mazerationsmethode bereitet wird, ist eine Tatsache, die ich selbstverständlich nicht in Abrede stellen will. Für diese Tinkturen müßte in jedem Falle das alte Verfahren beibehalten werden.

Gestatten Sie mir zum Schluß noch kurz auf zwei Punkte einzugehen, auf Alkaloidbestimmungen im allgemeinen und auf die Natur der Extraktabsätze.

Was zunächst den ersten Punkt anbetrifft, so sagt unser Arzneibuch in der Vorrede: „Um den Gehalt der narkotischen Extrakte und Tinkturen an wirksamen Bestandteilen, soweit es jetzt möglich ist, zu normieren, sind auch für diese Präparate chemische Prüfungsmethoden aufgenommen worden.“ — Diese Worte drücken deutlich aus, daß die Bearbeiter der Pharmakopöe selbst die diesbezüglichen Vorschriften nicht als endgültige angesehen haben. Es erscheint also gerade jetzt an der Zeit, Verbesserungsvorschläge einzubringen. — Zunächst wird gegen die Bestimmungen unseres Arzneibuches eingewendet, daß sie zu hohe Zahlen ergeben. Ich mußte ebenfalls diese Erfahrung machen. Doch fiel der Nachteil für meine Zwecke nicht ins Gewicht, da es sich hier weniger um absolut als relativ richtige Zahlen handelte und da ich zu den Parallelversuchen selbstverständlich stets dieselben Methoden anwendete. Aber jedenfalls steht es fest, daß die Prüfungsvorschriften unseres Arzneibuches Werte ergeben, die den tatsächlichen durchaus nicht immer entsprechen. Dazu kommt, daß die Verfahren meist recht langwierige sind. Ich habe deshalb, in der Hoffnung für uns brauchbares zu finden, vor allem die jüngste „Amerikanische Pharmakopöe“ zu Rate gezogen, die ja das Buch der Alkaloidbestimmungen par excellence genannt werden kann. Denn sie enthält mehr als 30 solcher Vorschriften. Ich habe nach diesem Buche die Stramonium-, Akonit- und Hyoscyamustinktur untersucht und fand, daß die betreffenden Vorschriften relativ exakte Werte zu ergeben scheinen. Andererseits muß ich hervorheben, daß auch diese Methoden in ihrer heutigen Form recht umständliche sind. Nur wenn es möglich sein sollte, die Handhabung dieser Methoden zu vereinfachen, ohne den Wert der Resultate zu gefährden — und ich glaube, das ist möglich — so würden die Verfahren einen Fortschritt bedeuten. Andererseits besitzen einige von diesen amerikanischen Vorschriften, z. B. die zur Bestimmung der Chinaalkaloide, bemerkenswerte Vorzüge und sind in jedem Falle geeignet, uns wichtige Hinweise zu geben. — Ganz besonders möchte ich ferner auf die Vorschläge aufmerksam machen, die Merck in seinem „Bericht über das Jahr 1900“ veröffentlicht hat. Ähnlich wie schon vorher Dr. Meßner in einem speziellen Falle, schlägt Merck für mehrere Bestimmungen vor, statt des Äther-Chloroformgemisches nur Äther zu nehmen. Ich habe nach den betreffenden Vorschriften gearbeitet und

[1]) Apotheker-Zeitung 1900, S. 411.

tatsächlich in glatter Weise vertrauenswürdige Resultate erhalten. So konnte ich z. B. aus Chinarinde die Alkaloide leicht und überraschend rein abscheiden und gewichtsanalytisch bestimmen. Aber einen Einwand möchte ich auch gegen die Merckschen Bestimmungen erheben. Sie werden zum Teil derart ausgeführt, daß die wässerigen Alkaloidlösungen mit Soda versetzt und mit Äther ausgeschüttelt werden, worauf die ätherische Alkaloidlösung durch ein trockenes Filter gegossen und dann mit HCl titriert wird. Ich konnte nun feststellen, daß diese ätherischen Alkaloidlösungen trotz des trockenen Filters stets geringe Mengen der Sodalösung suspendiert zurückhalten und mit HCl titriert einen zu großen Wert ergeben. Dieser Versuchsfehler beziffert sich nur auf wenige Prozente, wird aber beträchtlich groß, wenn wie bei Extr. strychni noch Spiritus vorhanden, der die Aufnahmefähigkeit des Äthers für wässerige Lösungen erheblich steigert. Ich suchte bei der Prüfung von Strychnosextrakt diesen Versuchsfehler aufzuheben, indem ich die ätherische Alkaloidlösung vor der Titration mit Natr. sulfuric. sicc. trocknete. Nunmehr erhielt ich normale und übereinstimmende Resultate.

Es kann nicht in meiner Absicht liegen, heute näher auf diese Frage einzugehen. Ich wollte nur auf die neue „Amerikanische Pharmakopöe" und die ganz vortrefflichen Vorschläge Mercks hinweisen. Zugleich wollte ich zur Prüfung anheimstellen, ob die nach Merck bereiteten ätherischen Alkaloidlösungen nicht besser vor der Titration mit Natr. sulfur. sicc. getrocknet werden.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch Herrn stud. pharm. Obiger, der mich bei den Alkaloidbestimmungen in umsichtiger Weise unterstützt hat, meinen besten Dank sagen.

Jetzt noch ein Wort über die Natur der Extraktabsätze. Die von mir dargestellten Tinkturen zeigten zum Teil einen beträchtlichen Bodensatz, ohne entsprechend im Gehalt zurückgegangen zu sein. So hatten gerade die Strychnos- und Stramoniumtinktur nicht unerhebliche Niederschläge, während ihr Alkaloidgehalt relativ stabil geblieben. Das beweist, daß in den meisten Fällen die unwirksamen, ja unerwünschten Stoffe (wahrscheinlich Harzstoffe usw.) zuerst ausfallen. Die Bodensätze bedeuten also durchaus keinen äquivalenten Verlust an wirksamer Substanz. Freilich werden diese Niederschläge immer einen Bruchteil wertvoller Körper mitreißen. Und mit dieser Tatache steht wohl in Zusammenhang, daß ich bei den ein Jahr alten Tinkturen einen nachweisbaren Verlust feststellen konnte. — Sind also die Bodensätze der Tinkturen auch nicht übermäßig zu fürchten, so erscheint es doch empfehlenswert, die Vorräte dieser Präparate nicht auf eine viel längere Zeit als ein Jahr zu bemessen.

Die Fluidextrakte, die ja in geradezu bedenklicher Weise absetzen, werden diesbezüglich einer sehr sorgfältigen Prüfung bedürfen. Über Extr. hydrast. canad. aber kann ich schon heute folgendes sagen: Die Flüssigkeit enthielt bei ihrem Bezuge, wie erwähnt, 1.68% Hydrastin. Nachdem ich das Gefäß drei Monate aufbewahrt und in dieser Zeit häufig geöffnet hatte, zeigte sich ein Gehalt des Extraktes von 1.61%. Eine Verminderung an wirksamer Substanz war also nicht eingetreten, trotzdem

ein beträchtlicher Bodensatz sich gebildet hat. Ob freilich diese günstigen Verhältnisse bei allen Fluidextrakten vorliegen, wird eine sehr spezialisierte Prüfung erweisen müssen.

Nachdem ich mich bemüht habe, in möglichst objektiver Weise die Vorteile und Nachteile des Verdrängungsverfahrens nebeneinander zu stellen, fasse ich die Resultate in folgendem zusammen:

> Die durch Perkolation hergestellten Tinkturen besitzen einen hohen und bleibenden Mehrgehalt an Extraktivstoffen gegenüber den durch Mazeration gewonnenen Auszügen.

Allerdings habe ich zugleich oben ausgeführt, daß die Verdrängungsmethode eine größere Mühewaltung erfordert und den vielfach recht schwierigen Einkauf der Vegetabilien in Pulverform.

Angesichts dieses „Für" und „Wider" darf ich vielleicht meine persönliche Ansicht dahin aussprechen, daß die Vorteile des Perkolationsverfahrens wohl die Nachteile weit überwiegen. Ich würde es deshalb als einen Fortschritt betrachten, wenn das neue deutsche Arzneibuch die Verdrängungsmethode als allgemeine Herstellungsart der Tinkturen einführen würde.

Über die an die vorstehenden Ausführungen sich anschließende Diskussion in der deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft siehe die Berichte derselben. Als Schlußwort führte der Redner Herzog folgendes aus:

Ich möchte Herrn Oberapotheker Linke erwidern, daß es mir sehr angenehm war, an die tatsächlich sehr wichtigen einschlägigen Arbeiten des Herrn Dr. Fromme erinnert zu werden. Die Alkaloidbestimmungen konnte ich in meinem Vortrage nur in so engem Rahmen besprechen, daß es mir nicht möglich war, auch nur die wichtigsten neuen Methoden hervorzuheben. Freilich interessierten mich die Feststellungen des Herrn Dr. Fromme betreffend die Untersuchungen der Strychnospräparate ganz besonders. Aber diese Veröffentlichung geschah so kurz vor meinem Vortrag, daß ich sie nicht mehr verwerten konnte.

Herr Dr. Lenz betonte, daß gerade das Hydrastisextrakt vermöge seiner intensiven gelben Farbe durch die Wirkung des Sonnenlichtes relativ sehr wenig beeinflußt werde. Ich gebe diese Tatsache zu, hebe aber hervor, daß demnach andere Extrakte mit geringerem Gehalt an gelbem Farbstoff eine noch stärkere Oxydation unter dem Einfluß von Sauerstoff und Sonnenlicht erlitten hätten, als ich sie bei meinen Versuchen nachgewiesen.

Herr Apotheker Leuchter äußerte, daß die Einführung der Perkolation für Tinkturen gewisse Vorbereitungen erfordern würde, weil die nach der neuen Methode hergestellten Auszüge 15% stärker seien und somit eine andere Dosierung erheischen. Demgegenüber möchte ich folgendes betonen: Es ist anzunehmen, daß auch die deutsche Arzneibuchkommission den Beschlüssen der Brüsseler Konferenz zur internationalen Vereinheitlichung starkwirkender Arzneimittel folgen und für die Darstellung narkotischer Tinkturen in jedem Falle die Perkolation bestimmen wird. Daher sind für diese Flüssigkeiten wohl internationale Maximaldosen zu erwarten. Die indifferenten Tinkturen dagegen erfordern, auch wenn sie plötzlich um 15% stärker werden, keine veränderte Dosierung.

Herr Medizinalrat Froelich brachte die Meinung zum Ausdruck, daß die beste Bürgschaft für die Güte der vorrätigen Tinkturen stets die Selbstdarstellung sei. Ich stimme dem ganz zu, möchte aber hervorheben, daß gerade die Einführung der Perkolation den Apotheker zwingen würde, die Tinkturen im eigenen Laboratorium zuzubereiten. Denn wenn die Ablaufgeschwindigkeit in den Perkolatoren (wie ich später in meiner Erwiderung an Herrn Bermann auseinandersetzen werde) nur etwa 60 Tropfen pro Minute beträgt, so wird die Großfabrikation meiner Meinung nach gar nicht imstande sein, mit Hilfe der Verdrängungsmethode die großen Mengen von Tinkturen zu beschaffen, die unsere Apotheken benötigen. Gerade also die Einführung der Perkolation würde die Darstellung der Tinkturen in die Apothekenlaboratorien zurückführen. — Der Meinung des Herrn Medizinalrat Froelich, daß die Güte der gewonnenen Tinkturen nicht so sehr von der angewandten Methode als von dem Zerkleinerungsgrad der Drogen abhängt, vermag ich nicht beizustimmen. Dieselben groben Pulver, einmal durch Perkolation, das andere Mal durch Mazeration behandelt, geben ganz verschiedene Resultate. Anfänglich derselben Meinung wie Herr Froelich, mußte ich mich durch Versuche davon überzeugen, daß die Methode hier den maßgebenden Einfluß ausübt. — Die Schwierigkeit endlich, Vegetabilien durch eigene Maschinen in grobes Pulver zu verwandeln, erkenne ich vollständig an. Es ist das, wie ich auch in meinem Vortrage hervorgehoben, ein Mißstand, der gegen die Einführung der Perkolationsmethode spricht.

Herrn Bermanns Bemerkung in der Diskussion habe ich, wie ich durch spätere Rücksprache erfuhr, mißverstanden und daher nicht erschöpfend beantwortet. Da mir aber gerade der von Herrn B. angeregte Gesichtspunkt sehr wichtig erscheint, erlaube ich mir, noch im Schriftsatz folgendes nachzutragen: Herr Bermann spricht in seiner Bemerkung von der Beziehung der Menge des Perkolates zur Ausflußgeschwindigkeit. Darauf antworte ich zunächst, daß das deutsche Arzneibuch (in bezug auf Fluidextrakte) sagt: „Man läßt in der Weise abtropfen, daß in einer Minute nicht mehr als 40 Tropfen abfließen." — Hier wird also eine Höchstgeschwindigkeit für das Abtropfen ohne ausgesprochene Beziehung auf die Größe des Perkolators vorgeschrieben. Ähnlich sagt die neue österreichische Pharmakopöe, daß in einer Minute 30 Tropfen aus dem Perkolator ausfließen sollen. Auch das niederländische Arzneibuch äußert sich entsprechend. Dagegen sagt das neue amerikanische Arzneibuch: „Die Ausflußgeschwindigkeit bei Tinkturen beträgt für 1000 g Pulver 8 bis 10 Tropfen pro Minute. Es ist selbstverständlich, daß die Ausflußgeschwindigkeiten sich mit der Menge und dem Charakter der angewandten Drogen und der Dichte des Menstruums ändern." — Die amerikanische Pharmakopöe sagt somit, daß die Ausflußgeschwindigkeit „selbstverständlich" mit abhängig ist von der Menge der zu perkolierenden Substanz, sie fügt aber merkwürdigerweise nicht hinzu, in welchem Verhältnis die Ausflußgeschwindigkeit wachse. Findet dieser Zuwachs etwa proportional statt, kann man also die Ausflußgeschwindigkeit verdoppeln, wenn die angewandte Droge die doppelte wird? Diese in dem amerikanischen Arzneibuch vorhandene Lücke möchte ich durch folgende Erwägung resp. Rechnung ausfüllen: Der gute Erfolg der Perkolation beruht im wesentlichen darauf, daß die Verdrängung langsam stattfindet, d. h. daß in bestimmtem langsamen Zeitmaß die Flüssigkeitsschichten durch die Drogenmassen hindurchfließen. Also nur in gewissem Zeitmaß darf sich die Oberfläche der Flüssigkeit um eine bestimmte Linie senken. — Zu 1 kg Droge ist ein Perkolator von vorgeschriebener Form und Inhalt erforderlich. Würde ich zu 2 kg Droge einen Perkolator von derselben Höhe, aber dem doppelten Durchschnitt nehmen, so könnte ich nunmehr die doppelte Ausflußgeschwindigkeit anwenden, ohne ein schnelleres Herabfließen der horizontalen Flüssigkeitsschichten herbeizuführen. (Waren vorher 15 gtt. pro Minute abgelaufen, werden jetzt 30 gtt. erforderlich sein, um ein ebenso schnelles Sinken zu veranlassen.) In Wirklichkeit nimmt man aber zu 2 kg Droge einen Perkolator, der dem ersten proportional gebaut, d. h. entsprechend größer in Breite und Höhe ist. Um also ein entsprechend langsames Herabfließen der Flüssigkeitsschichten zu bewirken, werden wir zunächst von der vergrößerten Höhe absehen müssen und die Ausflußgeschwindigkeit nur mit der Größe des Perkolatordurchschnitts ansteigen lassen. — Die vergrößerte Höhe des Perkolators endlich schalte ich bei der Berechnung aus denselben Gründen wie Herr Bermann aus. Deshalb komme ich zu dem Schluß: Die Ausflußgeschwindigkeit wächst nicht proportional mit dem Perkolatorinhalt, sondern nur proportional

mit dem Perkolatordurchschnitt. Die genaue Rechnung stellt sich folgendermaßen:

Den Perkolator kann ich schematisch darstellen durch die Höhe und den Radius des Durchschnittes. Wachsen diese Dimensionen auf das n-fache, so wächst der Inhalt des Perkolators auf das n^3-fache, die Durchschnittsfläche des Perkolators nur um das n^2-fache. Verdoppelt man z. B. Höhe und Radius des Perkolators, so vergrößert sich der Inhalt auf das (2^3) achtfache, der Durchschnitt aber und die Ausflußgeschwindigkeit nur um das (2^2) vierfache. Verdreifacht man die Höhe und Radius, so wächst der Inhalt auf das (3^3) 27-fache, die Ausflußgeschwindigkeit nur um das (3^2) neunfache. Demnach bleibt die Ausflußgeschwindigkeit um so mehr hinter der Vergrößerung des Perkolatorinhaltes zurück, je bedeutender letztere wird.

Will man direkt aus dem Inhalt des Perkolators die Abflußgeschwindigkeit berechnen, so nimmt man am besten den amerikanischen Perkolator für 1 kg Droge und 8—15 Tropfen Ablauf pro Minute als Einheit = 1 an. Bei der Vergrößerung der Dimension auf das n-fache, würde also der Inhalt = $1 . n^3$, die Ablaufgeschwindigkeit = $1 . n^2$ sein: n ist also $= \sqrt[3]{\text{Inhalt}}$, $n^2 = \sqrt[3]{\text{Inhalt}^2}$ = Ablaufgeschwindigkeit.

Demnach gelten folgende Ausflußgeschwindigkeiten:

Perkolator zu		pro Minute
1 kg Droge = Einheit	. . . .	= 8—15 Tropfen
2 kg „	$= \sqrt[3]{2^2} = \sqrt[3]{4} = 1.59$ (8—15 Tropfen)	= 13—24 „
3 kg „	$= \sqrt[3]{3^2} = \sqrt[3]{9} = 2.08$ (8—15 „)	= 17—31 „
10 kg „	$= \sqrt[3]{10^2} = \sqrt[3]{100} = 4.64$ (8—15 „)	= 37—70 „

Viel größer wird man aber in keinem Falle die Ablaufgeschwindigkeit normieren dürfen, falls man nicht den Perkolatorinhalt in lebhafte Bewegung bringen und das Perkolat minderwertig gestalten will. Bei der Abfassung des deutschen Arzneibuches wird also die Frage in Betracht zu ziehen sein, ob bei der Verdrängungsmethode wieder allgemein eine Höchstabflußgeschwindigkeit vorzuschreiben oder nach Art der amerikanischen Pharmakopöe die Menge der angewandten Droge zu berücksichtigen ist.

Herr Stephan hebt meine Mitteilung hervor, daß ich bei der wiederholten Mazeration ungünstige Resultate erzielt habe. Ich bemerke deshalb, daß ich selbst an diese Methode mit besseren Erwartungen herangetreten bin und aus theoretischen Gründen auch herantreten mußte. Zu meinem Erstaunen fielen aber bei den von mir dargestellten sechs Tinkturen die Resultate recht ungünstig aus: Vier der Tinkturen besaßen unfähr denselben Gehalt wie die entsprechenden durch einfache Mazeration hergestellten Flüssigkeiten, die zwei anderen Tinkturen zeigten sich sogar etwas minderwertig. Aus diesem Ergebnis heraus mußte ich meine Versuchsreihe als ungünstig bezeichnen.

Wenn bei anderen Drogen die Behandlung durch wiederholte Mazeration bessere Resultate zeitigt, so wäre das um so erfreulicher, als diese Methode ja tatsächlich geringe Mühe verursacht.

In ähnlichem Sinne möchte ich Herrn Redakteur Wobbe antworten. Mit Drogen, wie Flor. Arnicae und Opium, habe ich persönlich auf dem Wege der Perkolation keine guten Erfolge erzielen können. Sollte es durch gewisse Kunstgriffe gelingen, auch bei diesen Drogen mit Erfolg die Perkolation anzuwenden, so wäre es ja im Sinne der erweiterten Anwendung der Verdrängungsmethode zu begrüßen.

75. Vorschläge betreffend die Aufnahme eines neuen „Cresolum crudum" in das Deutsche Arzneibuch.[1])

Von J. Herzog.

Die Anregung zu den diesseitigen Ermittelungen gab das Bedürfnis, für das bisherige, in seiner Zusammensetzung und Wirkung ungleichwertige „Cresolum crudum" des Arzneibuches ein Ersatzmittel zu schaffen, das durch rationelle und möglichst gleichmäßige Zusammensetzung eine relativ hohe Desinfektionskraft verbürgt und besonders zur Herstellung der Kresolseifenlösungen geeignet erscheint.

Bei den Versuchen zur Herstellung eines solchen Präparates müssen die nachstehenden Forderungen berücksichtigt werden. Das Präparat soll

I. eine hohe Desinfektionskraft,
II. eine relative Ungiftigkeit für Menschen,
III. eine gute Löslichkeit in Wasser,
IV. einen möglichst geringen Gehalt an Verunreinigungen,
V. einen billigen Preis

besitzen.

ad I. Von den 3 Isomeren des Kresols wird seitens der meisten Forscher das m-Kresol als das wirksamste, das o-Kresol dagegen als das unwirksamste angesprochen. So sagt Fränkel[2]): „An der Spitze stehen die aus m-Kresol hervorgegangenen Lösungen, die zu 4% schon nach 7 Stunden auf Milzbrandsporen eine deutlich erkennbare Wirkung ausüben und dieselben in 8 Stunden endgültig vernichten; ihnen folgt dann die p-Verbindung, die in 10 Stunden das gleiche Resultat ergibt, und dann schließt sich, allerdings in einigem Abstande, die o-Verbindung an." — Henle[3]) äußert sich wie folgt: „Wenn wir ein Gemisch der 3 Kresole der Destillation unterwerfen, dann wird mit steigendem Siedepunkt ein immer stärker antiseptisch wirkender Stoff übergehen." Hierzu ist zu bemerken, daß

reines o-Kresol bei 190.8°,
reines p-Kresol bei 201.8°,
reines m-Kresol bei 202.8°

siedet.[4]) Das niedrigst siedende o-Kresol wird also in Übereinstimmung mit Fränkel als das schwächste Antiseptikum der 3 Kresole von Henle angesprochen. Es mag auch auf die diesen Gegenstand betreffenden und zu gleichen Resultaten führenden Arbeiten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes[5]) hingewiesen werden. Aus vorstehendem ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die antiseptisch wirksamsten Kresolpräparate von o-Kresol möglichst frei sein müssen.

---

[1]) S. Apotheker-Zeitung, 1907, Nr. 8.
[2]) Zeitschr. f. Hygiene Bd. VI, S. 521.
[3]) Archiv f. Hygiene, Bd. IX, S. 188.
[4]) S. Beilstein, Bd. II, S. 736, 743, 747.
[5]) Fischer und Koske, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 1903, S. 611.

ad II. Die Giftigkeit des Präparates kommt ebenfalls bei diesem Mittel in Betracht, da seine Anwendung eine weitverbreitete ist und vielfach in den Händen des breiten Publikums liegt, das häufig absichtlich oder unabsichtlich Gesundheitsschädigungen durch Kresolpräparate herbeiführt. Nach den Untersuchungen von Meili[1]) und Tollens[2]) ist das p-Kresol das giftigste der Isomeren, dann folgt o-Kresol, während m-Kresol das unschädlichste für den tierischen Organismus ist. Von diesem Standpunkt erscheint also ein großer Gehalt an m-Kresol empfehlenswert.

ad III. Die Löslichkeit des Präparates in Wasser ist insofern wichtig, als auch Zubereitungen des Mittels ohne Zusatz von Seife resp. SO_4H_2 für gewisse Zwecke erforderlich sind. Über die Löslichkeit der Isomeren liegen sehr verschiedenartige Angaben vor. Nach Gruber[3]) lösen 100 Teile Wasser

2.5 Teile o-Kresol,
0.537 Teile m-Kresol,
1.87 Teile p-Kresol.

Nach dieser Aufstellung zeigt also m-Kresol das ungünstigste Lösungsverhältnis. Nach den Angaben von Seybold[4]) dagegen ist eine bestimmte Handelsmarke des m-Kresols, das „Metakresol Hauff“, zu 2% in Wasser löslich. Dazu bemerkt Reinhardt[5]), „daß diese Löslichkeit von 2% durchaus nicht eine spezifische Eigenschaft des Metakresols Hauff sei, sondern jeglichen entsprechend reinen Kresols“. Demnach wäre die Löslichkeit der Präparate unabhängig von dem Gehalt der Isomeren von Fall zu Fall zu prüfen.

ad IV. Das Kresolgemisch soll möglichst frei von Beimengungen, wie Kohlenwasserstoffen (Naphthalin), Pyridinbasen und anderen, sich an der Desinfektionswirkung nur in beschränktem Maße oder gar nicht beteiligenden Stoffen sein. Eine unnütze Rigorosität erscheint allerdings in diesem Punkte nicht angebracht, da eine vollständige Befreiung des Mittels von genannten Verunreinigungen äußerst kostspielig ist, während ein Präparat, das nahezu frei von Beimengungen ist und den einschlägigen Zwecken vollkommen entspricht, zu wesentlich billigeren Preisen erhältlich ist. Es erscheint daher empfehlenswert, geringe Verunreinigungen mit der Vorsicht zuzulassen, daß das Maß dieser Verunreinigungen möglichst genau festgestellt wird.

ad V. Ein solches Kresolpräparat, das von o-Kresol und Verunreinigungen möglichst befreit ist, kann nur dann im Handel zu billigem Preise erhältlich sein, wenn es mit geringer Mühe im Fabrikbetriebe aus den Rohmaterialien herzustellen ist. Den Weg zur Darstellung eines derart

---

[1]) Inaugural-Dissertation, 1891.
[2]) Archiv f. experiment. Patholog. u. Pharmakol., Bd. LII.
[3]) Archiv f. Hygiene, Bd. XVII.
[4]) Zeitschr. f. Hygiene, Bd. XXIX.
[5]) Zeitschr. f. Hygiene, Bd. XXXII.

wirksamen und zugleich billigen Präparates gibt Raschig[1]) in folgendem an: „Man kann durch eine sehr sorgfältige und oft wiederholte fraktionierte Destillation aus dem Kresolgemisch das bei 188° siedende o-Kresol vollständig abscheiden und erhält dann ein Gemisch von rund 60% m-Kresol und 40% p-Kresol." — Auf verhältnismäßig einfache Weise geschieht also eine Anreicherung der Kresole an wirksamen Bestandteilen. Durch diese fraktionierte Destillation ist indes noch nicht die Entfernung der verschiedenen Verunreinigungen erzielt. Uns ist eine Reihe solcher von o-Kresol befreiter Präparate zugegangen, deren Untersuchung noch beträchtliche Beimengungen von Naphthalin und Pyridinbasen ergab. Wir setzten uns deshalb mit einer Fabrik in Verbindung, der es durch fraktionierte Destillation geeigneter Rohmaterialien gelang, ein Kresolpräparat (Preis ca. 1 M. pro Kilo) von folgenden Eigenschaften herzustellen:

> Klare rotgelbe Flüssigkeit. Sdp. 198—202°. Der m-Kresolgehalt betrug 56.98%. Die Anforderungen unseres Arzneibuches wurden vollständig erfüllt. Die Flüssigkeit zeigte sich fast frei von Naphthalin und Kohlenwasserstoffen. 1.8 g des Kresols lösten sich klar in 100 g Wasser.

Dieses nach unseren Vorschlägen hergestellte Kresolgemisch halten wir unter Würdigung der fünf angeführten Gesichtspunkte für geeignet, die teuren Kresolpräparate in der Mehrzahl der einschlägigen Fälle zu ersetzen und an die Stelle des bisherigen Cresolum crudum zu treten.

ad I. Der hohe Siedepunkt des Präparates beweist die fast vollständige Abwesenheit des relativ unwirksamsten o-Kresols. Neben den festgesetzten 57% m-Kresol enthält das Mittel rund 43% p-Kresol. Die Zusammensetzung der Isomeren verbürgt also eine hohe Desinfektionswirkung des Präparates.

ad II. Die Giftigkeit der Flüssigkeit ist die normale der Kresolpräparate. Denn bezüglich der physiologischen Wirkung wird der Überschuß von etwa 15% des sehr giftigen p-Kresols durch den hohen Gehalt an m-Kresol, dem unschädlichsten der Isomeren, aufgewogen.

ad III. Die Wasserlöslichkeit des Präparates kann für vorliegende Zwecke als eine genügende angesehen werden, da nach Hammerl[2]) schon „1%ige Lösungen des o- und p-Kresols imstande sind, die vegetativen Formen im Verlauf einer Minute sicher zu vernichten".

ad IV. Die Prüfung des Präparates auf Verunreinigungen wurde in der unten für das neue Arzneibuch vorgeschlagenen Weise ausgeführt und muß im Hinblick auf die Verwendung des Mittels als genügend angesehen werden.

In nachstehendem folgen nunmehr die Methoden, mit deren Hilfe die Eigenschaften der erwähnten Kresolmischungen festgestellt wurden. Aus der Aufzählung und Bewertung dieser Methoden wird sich zugleich die Fassung ergeben, welche bei der Neuauflage unseres Arzneibuches der Artikel „Cresolum crudum" erfahren müßte, falls unter diesem Namen das von uns vorgeschlagene Präparat Aufnahme finden sollte.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1900, S. 759.

[2]) Hygien. Rundschau, Bd. IX, Nr. 20.

Der m-Kresolgehalt der in Frage stehenden Flüssigkeiten wurde zunächst nach der Methode **Raschigs**[1]) zu bestimmen gesucht. Dieses Verfahren basiert auf der Behauptung, daß ein Gemisch der isomeren Kresole zunächst sulfuriert und dann mit rauchender Salpetersäure in der Siedehitze behandelt nur Trinitro-m-Kresol liefert, während die beiden anderen Isomeren bei dieser Prozedur vollständig verbrennen. Bei Kresolgemischen, die zwischen 190 und 200° destillieren, soll die Menge des abgeschiedenen Trinitro-m-Kresols nach **Raschig** direkt proportional dem m-Kresolgehalt ausfallen und daher durch den Faktor 1.74 dividiert direkt diesen m-Kresolgehalt in Prozenten angeben. Um zunächst den Wert der Methode festzustellen, setzte ich aus **Kahlbaums** reinen Präparaten Isomeren-Gemische verschiedenster Art zusammen und bestimmte in ihnen durch Nitrieren den m-Kresolgehalt. Die Resultate waren in den meisten Fällen überraschend gute. Als Beispiele führe ich folgende an:

Ein Gemisch von 7 g o-Kresol, 2 g m-Kresol, 1 g p-Kresol lieferte 3.5 g Nitroprodukt.

Gefunden . . . . . . 20.1% m-Kresol.
Berechnet . . . . . . 20 % m-Kresol.

Ein Gemisch von 1 g Phenol, 3 g m-Kresol, 3 g o-Kresol, 3 g p-Kresol lieferte 5.05 g Nitroprodukt.

Gefunden . . . . 29% m-Kresol.
Berechnet . . . . 30% m-Kresol.

Ebenso sprechen folgende Tatsachen für die Brauchbarkeit der Methode:

10 g Kresol Raschig ergaben 10.42 g Nitroprodukt.

Ein Gemisch von 5 g Kresol Raschig und 5 g o-Kresol lieferte 5.3 g Nitroprodukt, also fast genau die Hälfte.

10 g eines Präparates, das starke Beimengungen von Naphthalin enthielt, lieferte 10.6 g Nitroprodukt, was einem Gehalt von 60.9% entspricht. Nach vollständiger Reinigung ergaben 10 g desselben Kresols 10.8 g Nitroprodukt, also einen m-Kresolgehalt von 62%. Die starke Verunreinigung von Naphthalin hatte demnach in diesem Falle den Wert der Methode nicht aufheben können.

Freilich darf nicht verhehlt werden, daß in folgenden Fällen das sonst treffliche **Raschig**sche Verfahren sich als unzuverlässig erweist:

1. Werden Kresolgemische von einem Mischungsverhältnis nitriert, wie sie etwa im Handel vorkommen und wie ich sie in obigen Beispielen angeführt, so sind die Resultate zutreffend. Behandelt man aber Gemische, die fast ausschließlich aus m-Kresol bestehen, mit Salpetersäure, so fallen die Resultate ungleichmäßig und zu niedrig aus.

2. **Raschig** führt selbst an, daß bei gewissen Rohkresolen, die größere Beimengungen von Phenol oder Xylenol enthalten, Unregelmäßigkeiten eintreten, auch das Nitroprodukt in der Wärme zerfließt

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, S. 759.

oder in der Kälte nicht erstarrt. Ein derartiges Versagen der Methode habe ich ebenfalls bei Handelssorten beobachtet, die zwischen 190 und 200° destillieren, also größere Beimengungen von Phenol oder Xylenol nicht enthalten können. Demnach gestalten auch andere, von Raschig nicht angeführte Verunreinigungen die Methode unbrauchbar.

3. Nach dem Nitrieren gewisser Kresole, z. B. des Trikresols, tritt die Erscheinung ein, daß durch den von Raschig genau bestimmten Zusatz von Wasser nicht die ganze Menge der Nitroprodukte abgeschieden wird, sondern daß die von den Kristallen abfiltrierte Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser eine weitere, nicht unbeträchtliche kristallinische Abscheidung ergibt.

Im allgemeinen muß aber gesagt werden, daß die „Methode Raschig" gute Anhaltspunkte für die Bewertung der Kresole gibt und besonders von denen herangezogen werden sollte, die eine dauernde Kontrolle der einschlägigen Handelssorten auszuführen haben.

Zur Einführung in das Arzneibuch konnte die Methode schon deshalb nicht vorgeschlagen werden, weil die im übrigen einfache Ausführung des Verfahrens infolge Auftretens großer Mengen von Stickoxyden einen gut funktionierenden Abzug voraussetzt, der nicht in jeder Apotheke vorhanden ist. Auch erübrigt sich die direkte Feststellung des m-Kresolgehaltes durch die Ermittelung des Siedepunktes. Ist nämlich, wie in obigem Falle, festgestellt, daß die Kresolmischung zwischen 198 und 202° destilliert, so ist damit die Abwesenheit des o-Kresols und die Anwesenheit des m-Kresols und p-Kresols in ihrem natürlichen Mischungsverhältnis erwiesen, da sich die beiden letzteren Isomeren durch Destillation kaum von einander trennen lassen. Der Siedepunkt wird also den Gehalt des Präparates an wirksamen Kresolen erkennen lassen.

Die Prüfung auf Verunreinigungen habe ich nach der Methode von Schacherl[1]) ausgeführt. Nach diesem Verfahren werden die Kresole an überschüssige Natronlauge gebunden und dieses Gemisch der Wasserdampfdestillation ausgesetzt, wobei event. beigemengtes Naphthalin, Pyridinbasen etc. übergehen. So brauchbar diese Methode auch ist, zur Einführung in das Arzneibuch erscheint sie zu umständlich. Für diese Zwecke wird wohl die jetzige Pharmakopöeprüfung genügen, zumal wenn sie — wie später vorgeschlagen — verschärft wird. Die unten aufgestellte Forderung, daß sich das Kresolgemisch mindestens zu 1% klar in Wasser lösen soll, enthält zudem ebenfalls eine Prüfung auf gewisse Verunreinigungen.

Da diesseits beobachtet wurde, daß die ursprünglich farblosen Kresolgemische allmählich eine Dunkelfärbung annehmen, das Eintreten derselben aber bei Lichtschutz hintangehalten wird, so empfiehlt sich eine Aufbewahrung der Flüssigkeit in dunklen (rotbraunen) Flaschen.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen wird für das Arzneibuch für das Deutsche Reich die folgende Fassung des Artikels „Cresolum crudum" vorgeschlagen:

---

[1]) Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Vereins, 1892, Nr. 35.

Cresolum crudum.

Klare, gelbliche bis gelblich braune, neutrale Flüssigkeit, die in Weingeist und Äther leicht löslich und schwerer als Wasser ist. Sdp. 198—202°.

1 Teil Kresol soll in 100 Teilen kaltem Wasser klar löslich sein. 10 ccm Kresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser in einem 200 ccm fassenden Meßzylinder geschüttelt, sollen sich mit nur schwacher Opaleszenz vollständig lösen und innerhalb 24 Stunden keine Abscheidung von Flocken zeigen. Nach nunmehrigem Zusatz von 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid soll die ölartige Kresolschicht, welche nach vorherigem Schütteln beim ruhigen Stehen sich oben sammelt, 9—9.5 ccm betragen.

Werden 0.5 ccm der abgeschiedenen Kresole mit 300 ccm Wasser geschüttelt und mit 0.5 ccm Ferrichloridlösung versetzt, so tritt eine blauviolette Färbung ein.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die relativ hohe Desinfektionskraft des vorstehend geschilderten Kresolgemisches wurde durch ein Gutachten des Herrn Geh. Regierungsrat Professor Proskauer bestätigt. Dieser hatte vor einem Jahr auf Wunsch des Herrn Professor Dr. Thoms im Kgl. Pr. Institut für Infektionskrankheiten eine Kresolseife geprüft, die aus gleichen Teilen Trikresol und Leinölseife bestand. Jetzt folgte die Wertbestimmung eines gleichen Präparates, das statt des Trikresols die gleiche Menge des auf unsere Veranlassung hergestellten Cresolum crudum enthielt. Der Bescheid des Herrn Professors Proskauer vom Oktober vorigen Jahres lautete folgendermaßen:

„Die mir unter dem 30. Juli d. J. zugestellte Kresolseifenlösung (aus 60% m-Kresol enthaltendem Rohkresol bereitet) hat mit Staphylokokken (Agar- und Bouillonkulturen) geprüft eine etwas stärkere Wirkung gezeigt, wie das Leinölseifen-Kresolpräparat, das ich im vorigen Jahre von Ihnen erhielt und war wenig schwächer als Lysol. Dieser letztere Unterschied war so unwesentlich, daß er für die praktischen Zwecke der Desinfektion nicht mehr in Betracht kommen würde.“

Mit Hilfe des oben vorgeschlagenen Rohkresols und der von Thoms[1]) beschriebenen Leinölseife mit ca. 70% Fettsäuregehalt würde also eine Kresolseifenlösung hergestellt werden können, deren Desinfektionskraft der des Lysols nicht nachsteht.

---

[1]) Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Universität Berlin, Bd. II, S. 358—388.



VII. Arbeiten aus der Abteilung für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, technischen und Produkten aus den Kolonien.



76. Bericht über die Tätigkeit der nahrungsmittelchemischen und kolonialchemischen Abteilung.

Von G. Fendler.

Die Tätigkeit der Abteilung umfaßte im Berichtsjahr die gleichen Gebiete wie in den früheren Jahren. Neben der Ausbildung angehender Nahrungsmittelchemiker wurden im Auftrage staatlicher und kommunaler Behörden sowie einiger Korporationen, in Einzelfällen auch für Private, Untersuchungen auf den verschiedensten Gebieten ausgeführt und Gutachten erstattet.

Untersuchungen von Nahrungsmitteln erfolgten in erster Linie im Auftrage der Gemeinde Steglitz. Die Art der Nahrungsmittelkontrolle ist hier bedauerlicherweise noch immer die gleiche, d. h. es werden die Untersuchungsobjekte von wenig geschulten Polizeibeamten angekauft. Auf diesen Umstand ist es wohl zurückzuführen, daß die Anzahl der Beanstandungen eine recht geringe ist.

Zu einer Kalamität herausgebildet haben sich im Laufe der letzten Jahre Mißstände im Kokosfetthandel, ein Umstand, der uns veranlaßte, umfangreiche Erhebungen in dieser Richtung anzustellen und ein ausführliches Gutachten auszuarbeiten. Eine diesbezügliche Mitteilung sowie der Wortlaut des Gutachtens finden sich weiter unten abgedruckt.

Auch durch kolonialchemische Untersuchungen wurde die Abteilung wieder in sehr umfangreichem Maße in Anspruch genommen. Unsere im letzten Jahresberichte ausgesprochene Erwartung, daß die Kolonialabteilung des Auswärtigen Amtes Mittel zum weiteren Ausbau dieses Zweiges unserer Tätigkeit bereitstellen werde, hat sich erfreulicherweise in allerjüngster Zeit erfüllt, so daß wir in der Lage sein werden, im neuen Jahre Probleme in Angriff zu nehmen, welche wir infolge der beschränkten Mittel bisher leider zurückstellen mußten.

Die Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen erstreckte sich auf: Milch, Butter, Schmalz, Margarine, Kunstspeisefett, Pflanzenfett, Speck, Schabefleisch, Hackfleisch, Corned beef, Wurst, Mehl, Brot, Graupen, Erbsen, Reis, Obst- und Gemüsekonserven, Pfefferkuchen, Ringäpfel, Backobst, Kakao, Schokolade, Nährzwieback, Zucker, Naturhonig, Kunsthonig, Konditorwaren, Hefe, Muskatnüsse, Pfeffer, Zimt, Wein, Obstwein, Trinkbranntwein, Bier, Limonaden, Limo-

nadensirup, Selterswasser, Gebrauchswasser, Abwasser, Spielzeug, Seife.

Milch war mehrfach gewässert.

Schabefleisch enthielt in einem Falle Präservesalz.

Wurst enthielt geringe Mengen Stärke.

Gedörrtes Obst enthielt nur in einem Falle unbeträchtliche Mengen von schwefliger Säure, alle übrigen Proben waren frei davon. Eine über das Maß des im Ministerialerlaß vom 12. Januar 1904 zugelassenen Gehaltes an schwefliger Säure hinausgehende Menge SO_2 ist bisher hier im Dörrobst überhaupt nicht beobachtet worden.

Ein als Kunstspeisefett eingesandtes Fabrikat befand sich in einem ca. 35 cm hohen hölzernen Originalkübel. Der Deckel des Kübels trug die Bezeichnungen „Cottolene“ und „Kunstspeisefett“ in der vorgeschriebenen Umrahmung, sowie die Firma etc. Der Kübel trug gleichfalls diese Bezeichnungen auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten. Er war auch mit einem ca. 6 cm vom oberen Rande entfernten, ca. 3 cm breiten roten Streifen versehen. Außerdem waren jedoch die drei eisernen, ca. 2 cm breiten Bänder des Kübels rot angestrichen, so daß dieser 4 rote Streifen trug, die in ihrer Gesamtheit den Eindruck einer Verzierung machten. Der Inhalt des Kübels bestand aus einem gelben, streichbaren, klar schmelzenden Fette von folgenden Eigenschaften:

Feuchtigkeit	0.0
Refraktometeranzeige im Zeißschen Butterrefraktometer	57.1
Schmelzpunkt	56°
Baumwollsamenöl	vorhanden
Sesamöl	fehlt
Verseifungszahl	197·3
Reichert-Meißlsche Zahl	1.28
Jodzahl	90.5

Fremde Farbstoffe waren nicht nachweisbar.

Das Fabrikat besteht demnach offenbar in der Hauptsache aus Baumwollstearin. Es ähnelt in seiner stofflichen Beschaffenheit, seiner Farbe und Konsistenz dem Butterfett in hohem Maße und ist daher als Margarine im Sinne des Gesetzes vom 15. Juli 1897 anzusehen. Die Bezeichnung „Kunstspeisefett“ ist unzutreffend, denn es handelt sich nicht um eine dem Schweineschmalz, sondern um eine dem Butterfett ähnliche Zubereitung. Das Fabrikat ist somit als „Margarine“ zu bezeichnen und mit dem durch die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 5. Juli 1897 vorgeschriebenen Zusatz von 10% Sesamöl zu versehen. Ich glaube auch nicht, daß es nach dem Sinne des Gesetzes bzw. der Bekanntmachung des Reichskanzlers zulässig ist, durch Anbringung mehrerer roter Streifen den Eindruck hervorzurufen, als diene der Streifen nur zur Verzierung des Gefäßes.

Untersuchungen von Medizinal- Ungar- und Sherry-Weinen, welche wiederholt im Auftrage der Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker ausgeführt wurden, zeitigten im wesentlichen das gleiche Bild wie in früheren Jahren. Während der Schwefelsäuregehalt der Sherry-Weine wiederum mehrfach die von dem Deutschen Arzneibuche festgesetzte

Maximalgrenze von 0.2 g Kaliumsulfat für 100 ccm Wein überschritt, gaben die Ungarweine zu keinen Beanstandungen Anlaß.

Die Sherry-Weine enthielten in 100 ccm:

	Gramm
Alkohol	14.23—15.90
Extrakt	4.08— 7.47
Kaliumsulfat	0.1472— 0.2521

Die Zusammensetzung einiger Medizinal-Ungar-Weine war die folgende:

	1	2	3
Spezifisches Gewicht bei 15° C	1.0653	1.0689	1.0648
Der Wein enthält in 100 ccm bei 15° C:			
Alkohol	11.42 g	10.44 g	11.34 g
Extrakt	21.70 „	22.30 „	21.54 „
Invertzucker	18.22 „	18.68 „	17.89 „
Rohrzucker	fehlt	fehlt	fehlt
Zuckerfreies Extrakt	3.48 g	3.62 g	3.65 g
Freie Säure (als Weinsäure)	0.645 „	0.7110 „	0.746 „
Mineralstoffe	0.4000 „	0.4240 „	0.4460 „
Phosphorsäure	0.0686 „	0.0844 „	0.0850 „
Optisches Drehungsvermögen des Weines im 100 mm-Rohr	— 5.3°	— 6.15°	— 5.87°
Spezifisches Drehungsvermögen des Zuckers .	— 29.1°	— 32.39°	— 32.81°

Die Vorbereitung der Ungar-Weine für die Polarisation wurde in der im vorigen Jahresbericht angegebenen Weise durch kombinierte Entfärbung mit Tierkohle und Bleiessig vorgenommen.

Seitens einer Eisenbahn-Direktion wurden dem Institut vier von zwei verschiedenen Firmen hergestellte Limonaden-Sirupe zur vergleichenden Untersuchung und Begutachtung übersandt. Die Untersuchung ergab die in der Tabelle auf S. 292 und 293 zusammengestellten Resultate, aus welchen hervorgeht, daß es sich in allen vier Fällen um Kunstprodukte handelt, wie sie als „Brauselimonadensirupe“ jetzt vielfach im Handel anzutreffen sind.

Wir hielten uns für verpflichtet, in unserem Gutachten darauf hinzuweisen, daß die Verwendung derartiger Sirupe höchstens für die Herstellung fertiger, also auf Flaschen gefüllter und vorrätig gehaltener künstlicher Brauselimonaden anzuraten sei, welche sich, mit natürlichen Fruchtsäften hergestellt, bekanntlich nur bei sehr sorgfältiger Fabrikation genügend lange halten. Zur Selbstherstellung von Limonaden seitens des Konsumenten je nach Bedarf seien schon aus hygienischen Gründen statt der Verwendung künstlicher Limonadensäfte natürliche Fruchtsirupe. wie Himbeersirup, Zitronensirup, Kirschsirup, Erdbeersirup etc. zu empfehlen. Künstliche Limonadensirupe vermögen schon aus dem Grunde die natürlichen Fruchtsirupe nicht zu ersetzen, weil sie häufig unkontrollierbare Zusätze, wie künstliche Fruchtäther, Schaumerzeugungsmittel (Saponine), Farbstoffe, erhalten, über deren Gesundheitsschädlichkeit oder Gesundheitsunschädlichkeit bei dauerndem Genuß die Ansichten noch recht geteilt sind. Auch die vorliegenden Sirupe schäumten beim Schütteln

Limonaden-

Nr.	Bezeichnung der Probe	Farbe des Sirups	Spez. Gew. des Sirups $\left(D\ \frac{15^0}{15^0}\right)$	Spez. Gew. des entgeisteten, auf das doppelte Volumen aufgefüllten Sirups $\left(D\ \frac{15^0}{15^0}\right)$
1	Champagnerweißen-Brauselimonadensaft	orangegelb	1.2743	1.1454
2	Zitronenbrauselimonadensaft . .	orangegelb	1.2669	1.1417
3	Himbeerlimonadensirup	kirschrot	1.2578	1.1351
4	Zitronenlimonadensirup	orangegelb	1.2587	1.1358

stark; sie enthielten mithin ein Schaumerzeugungsmittel, dessen Natur sich nicht mit Sicherheit feststellen ließ.

Für die Vorbereitung der Sirupe zur Polarisation ist das folgende Verfahren zu empfehlen:

Etwa 15 g Sirup werden mit Wasser zu 60 ccm verdünnt und nach Zusatz von 6 ccm Bleiessig und 2—3 g Tierkohle einige Stunden unter öfterem Umschütteln im verschlossenen Meßzylinder stehen gelassen, bis Entfärbung eingetreten ist. Man filtriert alsdann, versetzt 33 ccm des Filtrats mit 3 ccm gesättigter Natriumkarbonatlösung, filtriert neuerdings, neutralisiert 30 ccm des Filtrats mit Salzsäure, gibt noch 2.5 ccm Salzsäure (D 1.19) hinzu, erhitzt 5 Minuten auf 68—70°, kühlt ab, füllt auf 100 ccm auf und polarisiert im 200 mm-Rohr. Bei Innehaltung dieser Verhältnisse enthält die zur Polarisation gelangende Flüssigkeit in 100 ccm $\frac{5}{12}$ der angewendeten Menge Sirup.

Bei der Bestimmung des Alkohols durch Destillation in diesen Limonadensirupen machte sich ein derartig starkes Schäumen bemerkbar, daß es absolut unmöglich war, die Destillation in üblicher Weise durchzuführen. Verschiedene Versuche, das Schäumen durch Zusatz gewisser Reagentien zu unterdrücken, mißlangen. Schließlich führte die Anwendung folgenden Kunstgriffes zum Ziel, welchen ich für ähnliche Fälle unbedingt empfehlen kann:

Nachdem der Destillationskolben mit der zu destillierenden Flüssigkeit beschickt ist, führt man in denselben eine ziemlich enggewundene Spirale aus nicht zu weitmaschigem Kupferdrahtnetz derart ein, daß sie mit ihrem unteren Ende fast bis auf den Boden des Kolbens reicht und mit ihrem oberen Ende etwa 3 cm in den Hals hineinragt. Die Spirale muß einen solchen Umfang besitzen, daß sie den Kolbenhals ausfüllt und federnd in der angegebenen Lage verbleibt. Man verschließt alsdann den Kolben mit dem Destillationsaufsatz und destilliert in gewohnter Weise. Die Schaumblasen werden durch die Kupferspirale zerstört, so daß ein Übersteigen der Flüssigkeit verhindert wird.

2 Proben Jodoformgaze, welche mit 10% deklariert waren, enthielten 8.60 bzw. 9.83% Jodoform.

sirupe.

Gehalt des Sirups an Alkohol (durch Destillation bestimmt)	Gehalt des Sirups an Extrakt (berechnet)	Spezifische Drehung des invertierten Extraktes (nach Entfärbung mit Kohle und Bleiessig)	Gehalt des Sirups an Mineralbestandteilen	Fremde Farbstoffe (Wollfadenprobe)
Gew. %	Gew. %		Gew. %	
1.51	59.82	—22.43°	0.079	vorhanden
1.31	58.59	—22.42°	0.073	"
0.54	56.28	—20.60°	0.068	"
0.63	56.52	—21.20°	0.051	"

Die Untersuchung eines wasserfreien Wollfetts (Adeps Lanae sine aqua) ergab folgende Resultate:

Das Wollfett entsprach den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches und zeigte nachstehende Analysenergebnisse:

Schmelzpunkt	41.5°
Säurezahl	0.0
Verseifungszahl	98.4
Gehalt an Glyzerin (nach Benedikt und Zsigmondy)	0.0
Wasser	0.45%
Gehalt an Mineralbestandteilen	0.0046%

Ein als Pflanzenfutter gehandeltes Produkt bestand aus zerkleinerten Pflanzenteilen, es enthielt:

Wasser	10.74%
Mineralbestandteile	2.81%
Stickstoffsubstanz	5.02%
Ätherextrakt	5.33%
(Petrolätherextrakt	3.57%)
Rohfaser	32.41%
Stärke	4.31%
Wasserlösliche Kohlenhydrate	7.01%
Pentosane	12.55%
Rest	19.82%

Ein als „Falkners Magenlikör" eingeliefertes Präparat stellte einen Pflanzenauszug vom spez. Gewicht 1.008 dar mit einem Gehalt von 8.56 g Alkohol und 3.90 g Extrakt in 100 ccm.

Untersuchungen von Kautschukproben aus den Kolonien beschäftigten die Abteilung in weitgehendem Maße. So wurden auf Veranlassung des Kolonialwirtschaftlichen Komitees allein etwa 450 aus zwei orientierenden Anzapfungsserien herrührende Proben Kautschuk von Manihot Glaziovii aus Togo untersucht. Die Resultate der Untersuchungen können vorläufig nicht bekannt gegeben werden.

Lianenkautschuk aus Nordwestkamerun. Eine als „Gummi" eingelieferte Substanz, welche von einer in der Umgebung Abonandos entdeckten neuen, noch nicht bestimmten Liane stammte, war äußerlich schwarz, schmierig klebrig, innen heller und von kautschukartiger Beschaffenheit.

Sie enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure:

In Petroläther lösliche Anteile . .	98.50 %
„ „ unlösliche „ . . .	1.50 %
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	79.45 %
Harz	19.05 %

Es handelt sich mithin um einen geringwertigen, harzreichen, leicht oxydierbaren Kautschuk, welcher aber immerhin, besonders bei sorgfältiger Gewinnung und Verpackung, sehr wohl mit anderen billigen Kautschuksorten konkurrieren kann.

Eine aus West-Usambara stammende Probe Lianenkautschuk bestand aus außen hell- bis dunkelbraunen, innen weißen Bällen. Der Kautschuk löste sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure zu 93 % in Petroläther. Der unlösliche Anteil war heterogener Natur und bestand in der Hauptsache aus Pflanzenteilen. Aus der Petrolätherlösung wurden durch Alkohol 82 % Kautschuksubstanz gefällt; die Menge des Harzes betrug 11 %. Es handelt sich demnach um einen recht brauchbaren Kautschuk.

Landolphia-Kautschuk aus dem Kamerungebirge bestand aus größeren Stücken, welche traubenartig aus zusammenklebenden bohnen- bis kirschgroßen runden Stücken zusammengesetzt waren. Die Stücke waren äußerlich dunkelbraun, im Innern weiß, stellenweise sehr feucht. Der Kautschuk besaß gute Elastizität; er enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure:

In Petroläther lösliche Anteile . .	91.2 %
„ „ unlösliche „ . . .	8.8 %
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	82.9 %
Harz	8.2 %

Der unlösliche Anteil bestand zum Teil aus Pflanzenresten. Auch dieser Kautschuk ist mithin recht brauchbar; er müßte nur sorgfältiger getrocknet werden.

Ein Manihot-Kautschuk aus Togo bestand aus 1 bis 2 mm dicken Lappen von hell- bis dunkelbrauner Farbe und mäßiger Elastizität. Er hatte offenbar bereits stark durch Luftoxydation gelitten, was nicht verwunderlich ist, da er in der beschriebenen Form der Einwirkung der Luft naturgemäß eine große Angriffsfläche bieten muß. Der Kautschuk enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure:

In Petroläther lösliche Anteile . .	71.8 %
In Petroläther unlösliche Anteile (der äußeren Beschaffenheit nach oxydierte Kautschuksubstanz) . .	28.2 %
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	67.2 %
Harz	4.6 %

Im Zustande der Einlieferung bildet der Kautschuk mithin eine recht mäßige Qualität, ein Umstand, der jedoch nicht gegen die Be-

schaffenheit des Togo-Manihot-Kautschuks im allgemeinen spricht, sondern durch die unzweckmäßige Form, in der der vorliegende Kautschuk zur Versendung gelangte, bedingt ist. Zahlreiche andere Manihot-Kautschuksorten aus Togo, welche wir im Laufe der Zeit untersuchten, waren meist von beträchtlich besserer Qualität.

Der Kautschuk einer 5jährigen Hevea brasiliensis war braungelb, schön elastisch. Er enthielt:

In Petroläther lösliche Anteile	87.6%
„ „ unlösliche „	12.4%
(Das Ungelöste war gequollen.)	
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	80.8%
Harz	6.8%

In Benzol war der Kautschuk zu 99.9% löslich.

Ein Kautschuk von Hevea brasiliensis der Pflanzung Stephansort (Neu-Guinea) war bernsteingelb, von ausgezeichneter Elastizität; er enthielt:

In Petroläther lösliche Anteile	75.5%
„ „ unlösliche „	24.5%
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	71.0%
Harz	4.5%
In Benzol lösliche Anteile	95.7%
Aus der Benzollösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	91.0%

Kautschuk von Ficus elastica der Pflanzung Jomba (Neu-Guinea). Die Sendung bestand aus einer Probe reinem Kautschuk und einer Probe Scrap. Ersterer war schwarz, im durchscheinenden Lichte dunkelrot, sehr schön elastisch, letzterer außen schwarz, innen heller, schön elastisch. Die Proben enthielten:

	Reiner Kautschuk	Scrap
In Petroläther lösliche Anteile	99.6%	97.2%
„ „ unlösliche „	0.4%	2.8%
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	94.0%	91.0%
Harz	5.6%	6.2%

Das Ungelöste war in beiden Fällen gequollen.

Kautschuk von Castilloa elastica der Pflanzung Jomba (Neu-Guinea). Der Kautschuk war außen hell-gelbbraun, innen heller, mäßig elastisch; er enthielt:

In Petroläther lösliche Anteile	97.9%
Aus der Petrolätherlösung durch Alkohol fällbare Kautschuksubstanz	70.2%
Harz	27.7%

Milchsäfte von Artocarpus incisa (Palau) und Excoecaria...... (?) (Palau) enthielten keine Bestandteile, welche als Ersatz für Kautschuk, Guttapercha oder Balata dienen könnten.

Dem Institut wurde seitens der botanischen Zentralstelle eine lebende südwestafrikanische Asklepiadee, welche unter dem Namen „Milchbusch“ bekannt ist, zur Untersuchung auf einen etwaigen Kautschukgehalt übergeben. Der Milchsaft floß nach dem Anschneiden nur äußerst spärlich, so daß nur eine sehr geringe Menge davon gesammelt werden konnte. Nach dem Eintrocknen war das Sekret fast vollständig in Chloroform löslich; auf Zusatz von Alkohol fiel aus dieser Lösung eine geringe Menge feinflockiger, nicht kautschukähnlicher Substanz. Soweit diese Untersuchung, welche zweckmäßig an größeren Exemplaren zu ergänzen ist, einen Schluß zuläßt, dürfte die Pflanze nicht zur Kautschukgewinnung geeignet sein. Dagegen darf auf das Vorhandensein von zahlreichen, meist etwa 1 dm langen, feinen, leicht isolierbaren Bastfasern aufmerksam gemacht werden, welche für eine technische Verwendung sehr wohl geeignet zu sein scheinen.

Eine als „Harz von Cerbera spec. Ponape“ bezeichnete Substanz bildete eine schwarze, klebrig-schmierige, pechartige Masse, welche sich bis auf zahlreiche pflanzliche Verunreinigungen in Benzol leicht zu einer dunkelbraunen, wenig viskosen Flüssigkeit löste. Im Filtrat entstand auf Alkoholzusatz ein brauner, flockiger Niederschlag, der durch Kneten zu einem Klumpen vereinigt und zur Entfernung des Lösungsmittels mit Wasser gekocht wurde. Die so isolierte Substanz, deren Menge im trockenen Zustande ca. 12% des Rohproduktes betrug, war sowohl in siedendem Wasser als bei gewöhnlicher Temperatur weich und plastisch, im trockenen Zustande klebrig. Das „Harz“ dieser Cerbera ist in dem eingesandten Zustande mithin weder als Kautschuk- noch als Guttaperchaersatzmittel brauchbar.

Harz des Brotfruchtbaumes. Das „Harz“ bildete Klumpen, welche äußerlich braungelb, zerreiblich, im Innern weiß, plastisch-klebrig waren. Nach dem Trocknen war es fast völlig zerreiblich. In Chloroform löste es sich alsdann bis auf einige Pflanzenreste sehr leicht. Alkohol schied aus der Lösung einen voluminösen feinflockigen Niederschlag aus, welcher nach der Vereinigung durch Kneten und dem Kochen mit Wasser eine klebrig-plastische Masse bildete, die ca. 8% des Gesamtharzes ausmachte. Auch dieses Produkt ist mithin weder als Kautschuk- noch als Guttaperchaersatz brauchbar.

Das gleiche gilt von dem Latex von Ficus carolinensis, welcher in geronnenem Zustande hier eingeliefert wurde. Das ausgewaschene, geknetete und getrocknete Koagulum war bei Zimmertemperatur plastisch und klebrig. Es löste sich in Chloroform bis auf einige Pflanzenreste leicht zu einer trüben Flüssigkeit, welche mit Alkohol einen flockigen Niederschlag lieferte, der nach dem Zusammenkneten und Kochen mit Wasser entfernt kautschukähnlich, jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur klebrig und plastisch war. Seine Menge betrug ca. 15% des trockenen Rohproduktes.

Zweige und Blätter von Kautschukbäumen, welche die Molive-Pflanzungsgesellschaft ohne Angabe der Abstammung einsandte, enthielten keinen Kautschuk.

Milchsaft einer afrikanischen Tabernaemontana-Art. Der in geronnenem Zustande eingegangene Milchsaft bildete eine bröcklige, feuchte, weiße Masse neben geringen Mengen Serum. Das Koagulum enthielt:

Feuchtigkeit	60%
Asche	1.01%

In Wasser von 50° war die Masse gut knetbar, nicht klebrig, fast ebenso verhielt sie sich in Wasser von 90°, bei welcher Temperatur sie im feuchten Zustande noch wenig klebt; selbst in siedendem Wasser war sie noch nicht schmierig, wohl aber stark klebrig. Die warme plastische Masse wurde in Stangenform ausgerollt und an der Luft liegen gelassen. Nach dem Erkalten und Abtrocknen war sie klebrig. Diese Eigenschaft verlor sie nach längerem Liegen. Die Masse blieb aber auch nach mehrtägigem Liegen so weich, daß sie sich kneten ließ. Ein Teil des so behandelten Sekretes wurde in fein zerschnittenem Zustande über Schwefelsäure getrocknet und bildete dann eine bröcklige, etwas klebrige, in der Handwärme in kleinen Stücken plastische Masse.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verhielt sich bei der chemischen Untersuchung wie folgt:

Etwa 5 g wurden mit heißem Aceton erschöpft. Es gingen 68% Harz in Lösung, ungelöst blieben 32%.

Ferner wurden 2 g mit Chloroform behandelt und zu 50 ccm aufgefüllt. Die Substanz löste sich bis auf einige Pflanzenreste zu einer weißlich trüben Flüssigkeit, von der ein aliquoter Teil durch Glaswolle gegossen und mit Alkohol versetzt wurde, wobei eine kautschukartige Substanz ausfiel, deren Menge 30% betrug.

In gleicher Weise wurde nun eine größere Menge des über Schwefelsäure getrockneten Sekretes behandelt, d. h. in Chloroform gelöst, durch Glaswolle filtriert und mit Alkohol gefällt. Die zusammenhängend ausgefallene Substanz wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser bis zur Vertreibung des anhaftenden Chloroforms und Alkohols gekocht. Sie war alsdann bei der Temperatur des siedenden Wassers wenig knetbar, zugleich elastisch, nach dem Erkalten sehr schön elastisch und von entschieden kautschukartiger Beschaffenheit.

Milchsaft von Plumaria alba. Dieser afrikanische Milchsaft war gleichfalls geronnen und bildete in diesem Zustande eine rötlichweiße, feuchte, krümelige Masse mit einem Gehalt von

Feuchtigkeit	58%
Asche	3.1%

In Wasser von 50° war die Masse gut knetbar, in siedendem Wasser plastisch, nicht schmierig, feucht nicht klebend, jedoch nach dem Abtrocknen klebrig. Nach 24stündigem Liegen an der Luft war sie nicht mehr klebrig, bei Handwärme knetbar.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz war hart, brüchig. Sie enthielt:

Harz	49%
Acetonunlösliche Anteile	51%

In Chloroform war sie nur unvollkommen löslich. Aus der Chloroformlösung wurden 33% eines kautschukähnlichen Körpers gefällt, wel-

cher ungefähr die gleiche Beschaffenheit zeigte, wie die aus dem vorher beschriebenen Milchsaft isolierte Substanz.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es sich lohnt, diese beiden Sekrete (dasjenige der vorher erwähnten Tabernaemontana-Art und diejenige von Plumaria alba) durch Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzin, Benzol) und Ausfällen mit Alkohol, oder durch Extrahieren des Harzes aus dem trockenen Sekrete mit Aceton oder Alkohol, auf Kautschuk zu verarbeiten. Vielleicht lassen sich auch die Sekrete in der Kautschukfabrikation als Zusatz zu anderen Kautschuksorten verwenden.

Milchsaft von Ficus pandurata. Der Latex bestand im Zustande der Einlieferung aus einer weißen, rahmartigen, sauer reagierenden, von kleinen geronnenen Klümpchen durchsetzten Milch.

Durch Erwärmen mit Essigsäure wurde der Milchsaft nicht koaguliert, wohl aber durch Erwärmen mit viel Kochsalz.

Das Koagulum wurde in warmem Wasser zusammengeknetet. Sein Gewicht betrug nach gehörigem Austrocknen 25% des Milchsaftes.

Die so gewonnene Masse war nach mehrtägigem Liegen an der Luft grauweiß, zähe, wenig klebrig, in der Handwärme plastisch, in siedendem Wasser sehr weich und plastisch, aber nicht schmierig. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure war sie gleichfalls bei Handwärme plastisch. Die getrocknete Substanz enthielt

In Aceton lösliches Harz	76.3%
„ „ unlösliche Anteile	23.7%

In Chloroform löste sich die getrocknete Masse fast vollständig; durch Alkohol wurden aus der filtrierten Chloroformlösung 17.7% gefällt. Der aus der Chloroformlösung fällbare Anteil war nach dem Befreien von Chloroform und Alkohol bei der Temperatur des siedenden Wassers ziemlich leicht knetbar, bei gewöhnlicher Temperatur kautschukähnlich, gut elastisch, jedoch trotzdem sehr weich und beim Kneten in der Hand nachgiebig.

Das Sekret von Ficus pandurata dürfte nach diesem Befunde wenig Aussicht auf Verwendung als Kautschukersatzmittel haben.

„Guttaperchaproben“ aus Neu-Guinea. Aus Neu-Guinea wurden durch das Kolonialwirtschaftliche Komitee als „Guttapercha“ bezeichnete Proben zur Untersuchung eingesandt.

Nr. I entstammte einem 20—30 m hohen Baume mit ficusähnlichen Blättern, die ungefähr drei Viertel der Größe der Blätter von Ficus elastica haben. Nr. II entstammte einer Liane mit kleinen, ficusähnlichen Blättern, Nr. III einem 1.20 m hohen Baum mit gleichfalls ficusähnlichen Blättern.

Nr. I ein Stück von 190 g Gewicht, war außen durch Luftoxydation fast schwarz, im Innern hellgrau, stellenweise dunkler. Das Produkt war in der Handwärme klebrig, in kleinen Stücken knetbar. Auch in Wasser von 60° war es noch knetbar, bei höherer Temperatur schmierig, nach dem Ausrollen in Stangenform und Erkalten klebrig und knetbar. Nach 20stündigem Liegen an der Luft haben diese Eigenschaften sich nicht geändert.

10 g wurden im zerkleinerten Zustande nach dem völligen Trocknen über Schwefelsäure mit Chloroform übergossen. Bis auf wenige zurückbleibende Pflanzenreste trat sehr bald völlige Lösung ein. Die auf 125 ccm aufgefüllte, durch Glaswolle filtrierte Lösung war wenig viskos, dunkel gefärbt. Auf Alkoholzusatz entstand ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag, welcher zusammengeknetet und durch Behandeln mit kochendem Wasser vom anhaftenden Lösungsmittel befreit wurde. Diese durch Alkohol ausgefällte Substanz war in siedendem Wasser plastisch, nach dem Erkalten klebrig, knetbar, aber zugleich kautschukartig elastisch. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen 26% der ursprünglichen getrockneten Substanz.

Nr. II. *a)* Flaches Stück im Gewicht von 8 g, von rötlichbrauner Farbe, ziemlich zäh, in der Handwärme sehr zäh und klebrig. In Wasser von 80° ist das Produkt gut knetbar, in siedendem Wasser nicht schmierig, nach dem Ausrollen in Stangenform und Erkalten klebrig und knetbar; nach 26stündigem Liegen haben diese Eigenschaften sich nicht geändert.

5 g wurden in zerkleinertem Zustande nach dem völligen Trocknen über Schwefelsäure mit Chloroform übergossen. Bis auf wenige zurückbleibende Pflanzenreste erfolgte schnell Lösung; es wurde auf 50 ccm aufgefüllt und durch Glaswolle filtriert. Das Filtrat war ziemlich viskos, von tief rotbrauner Farbe. Durch Alkoholzusatz entstand eine zusammenhängende braune Fällung. Die ausgefällte Substanz wurde durch Kochen mit Wasser von anhaftenden Lösungsmitteln befreit, sie war alsdann in jeder Beziehung kautschukähnlich, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in siedendem Wasser elastisch. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen 28.9% der ursprünglichen getrockneten Substanz.

b) Hellrötliches rundes Stück im Gewicht von 20 g, ziemlich hart, schneidbar, in der Handwärme in kleinen Stücken knetbar. In Wasser von 80° ist das Produkt gut knetbar, in siedendem Wasser nicht schmierig, nach dem Ausrollen in Stangenform und 20stündigem Liegen klebrig und knetbar.

Die zerkleinerte und über Schwefelsäure getrocknete Substanz löst sich bis auf wenige Pflanzenreste schnell in Chloroform. Die 10%ige, durch Glaswolle filtrierte Lösung ist dunkel-rotbraun, wenig viskos; auf Alkoholzusatz entsteht eine rotbraune, teils flockige, teils zusammenhängende Fällung, welche dieselben Eigenschaften zeigt wie das aus der Lösung der Probe I ausgefällte Produkt. Die Menge betrug nach dem Trocknen 25% der ursprünglichen getrockneten Substanz.

Nr. III. 2 Stücke im Gesamtgewicht von 70 g, durch Luftoxydation dunkel, klebrig, in der Handwärme knetbar, in siedendem Wasser schmierig, in Wasser von 70—80° knetbar, nach dem Ausrollen und 20stündigem Liegen wenig klebrig, in der Handwärme knetbar.

Die über Schwefelsäure getrocknete, zerkleinerte Substanz löst sich in Chloroform leicht bis auf wenige Pflanzenreste. Die 10%ige, durch Glaswolle filtrierte Lösung ist schwarzbraun gefärbt, wenig viskos; auf Alkoholzusatz entsteht eine teils zusammenhängende, teils flockige, dunkelbraune, fast schwarze Fällung, welche dieselben Eigenschaften zeigt wie das aus der Lösung von Probe I ausgefällte Produkt. Die Menge des ausgefällten Körpers betrug nach dem Trocknen 24.2% der ursprünglich getrockneten Substanz.

Die Untersuchung der als „Guttaperchaproben" übersandten Produkte hat mithin ergeben, daß dieselben zu ca. 70—75° aus Harz bestehen, außerdem enthalten sie ca. 25 % eines Körpers, welcher eher kautschuk- als guttaperchaähnliche Eigenschaften besitzt. Die Produkte sind sowohl als Guttapercha- wie als Kautschukersatz unbrauchbar, könnten aber vielleicht als Zusätze in der Kautschuk- und Guttaperchafabrikation Verwendung finden.

Eine Gummiprobe von Lannea acida (Eingeborenen-Name: „Kela") gab mit dem doppelten Gewicht Wasser eine sehr unvollkommene Lösung, quoll vielmehr zum großen Teile nur gallertartig auf. Das Gummi ist mithin stark bassorinhaltig und für Klebezwecke wenig geeignet.

Palmöl aus Nordkamerun. Das zur Untersuchung eingesandte Palmöl war mittels der Palmfrucht-Aufbereitungsmaschine gewonnen. Die Untersuchung ergab folgende Werte:

Feuchtigkeit	0.31 %
Schmutz	0.13 %
Schmelzpunkt des Fettes	32.5 %
Säurezahl	33.6 %
entsprechend	16.86 % Ölsäure
Verseifungszahl	196.5
Reichert-Meißlsche Zahl	0.65

Es handelte sich somit um reines, sorgfältig gewonnenes Palmöl. Gegenüber den früher hier untersuchten[1]), aus hierher gesandten Palmfrüchten von uns durch Extraktion oder durch die Firma Haake mittels ihrer Maschinen gewonnenen Ölen hat diese Probe eine verhältnismäßig recht geringe Säurezahl, d. h. sie enthält ziemlich wenig freie Fettsäuren; es hat mithin noch keine weitgehende Spaltung des Fettes stattgefunden. Aus diesem Umstande scheint hervorzugehen, daß das aus frischen oder noch nicht lange gelagerten Früchten gewonnene Palmöl beträchtlich ärmer an freien Fettsäuren ist als Fett aus älteren Früchten. Demnach dürfte sich auch meine früher geäußerte Annahme[2]) bestätigen, daß es möglich ist, das Palmöl durch geeignete Behandlung der Früchte schon in diesen weitgehend zu spalten und somit ein Fett zu gewinnen, das ganz oder zum größten Teil aus freien Fettsäuren besteht, die für die Seifenfabrikation, für die das Palmöl in erster Linie in Betracht kommen dürfte, naturgemäß einen höheren Wert haben als das nicht gespaltene Fett.

Coca-Blätter aus Misahöhe besaßen einen Alkaloidgehalt von 0.45 %. Die Bestimmung wurde nach der Methode von Keller, mod. von Panchaud[3]) vorgenommen.

Junge Coca-Blätter von vierjährigen Sträuchern aus Basari (Togo). Die Blätter waren stark mit Stengeln untermischt. Es wurden daher eine Sonderung von Blättern und Stengeln vorgenommen und der Alkaloidgehalt in beiden besonders bestimmt.

---

[1]) Siehe „Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Univers. Berlin", Bd. I, S. 185/197 und 198/199, Bd. II, S. 318/325.

[2]) Desgl., Bd. I, 196.

[3]) Schweiz. Wochenschrift für Chemie und Pharmazie, 1903, 587.

Der Gehalt an Blättern betrug	0.61 %
Derjenige an Stengeln	0.39 %
Der Feuchtigkeitsgehalt betrug:	
in den Blättern	9.14 %
in den Stengeln	8.04 %
Der Kokaïngehalt betrug[1]):	
in den Blättern	1.36 %
in den Stengeln	0.52 %

Der Alkaloidgehalt von Blättern und Stengeln gemischt im Einlieferungszustande betrug mithin 1.03 %, was als ein recht günstiges Resultat bezeichnet werden kann.

Brotfrucht. Von der Station Rota (Marianen) wurde dem Institut durch das Kolonialwirtschaftliche Komitee eine Probe der Brotfrucht übersandt, speziell zur Untersuchung daraufhin, ob die Brotfrucht ihrem Nährwert nach für Kakesfabrikation Wert besitzt.

Das übersandte Muster bestand aus dem in Längsstreifen geschnittenen, getrockneten Fruchtfleisch. Die Stücke waren von hellgelber Farbe, hart, zerreiblich, von angenehmem, kakesartigem, süßem Geschmack, sie ließen sich wie Zwieback oder Kakes ohne weitere Zubereitung verzehren.

Die chemische Untersuchung ergab die folgende Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	6.05 %
Mineralbestandteile	3.20 %
Fett (Ätherextrakt)	1.17 %
Eiweiß (Faktor 6.25)	4.09 %
Stärke	59.51 %
Lösliche Kohlenhydrate (Zucker, Dextrin etc.)	18.36 %
Rest	7.62 %

Die Brotfrucht besitzt demnach einen hohen Nährwert und dürfte sich sehr wohl zur Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie eignen.

Das Fruchtfleisch des Affenbrotbaumes sollte daraufhin untersucht werden, ob es sich zur Gewinnung von Weinsäure eignet. Diese Frage mußte auf Grund der Untersuchungsergebnisse verneint werden.

Die Samen des Affenbrotbaumes enthalten nach einer hier vorgenommenen Untersuchung nach Entfernung der Schale 33 % eines flüssigen Öles, welches zweckmäßig durch Extraktion zu gewinnen ist.

---

77. Zur Leinöl-Untersuchung.[1])

Von H. Thoms und G. Fendler.

Vor ungefähr 2 Jahren veröffentlichte der eine von uns (Fendler) einen Beitrag zur Untersuchung des Leinöles.[2]) Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden von C. Niegemann[3]) angegriffen. Wir haben bereits

[1]) Chem.-Ztg., 1906, Nr. 69.
[2]) D. pharm. Ges., Ber., 1904, Bd. 14, S. 149.
[3]) Chem.-Ztg., 1904, S. 724.

damals[1]) das Unhaltbare der Niegemannschen Einwände und Hypothesen dargetan. Das im folgenden beigebrachte Zahlenmaterial möge als weiterer Beweis für die Unrichtigkeit der Niegemannschen Behauptungen dienen.

1. Nach Niegemann wird in Berührung mit Leinölschlamm der Gehalt eines Leinöles an Unverseifbarem ziemlich beträchtlich erhöht, die Jodzahl des Unverseifbaren dagegen beträchtlich erniedrigt. Diese Ansicht ist unzutreffend, wie die folgenden Versuche zeigen.[2]) (Tab. I.)

Tabelle I.

Nr.		Gehalt an Unverseifbarem[3]) Proz.	im Mittel Proz.	Jodzahl des Unverseifbaren[4])	im Mittel
1.	Schlamm von abgelagertem Leinöl[5])	1.04 1.02	1.03	83.59 83.32	83.45
2.	Von dem Schlamm abgesaugtes Öl	1.02 1.00	1.01	96.49 96.77	96.63
3.	Abgelagertes Leinöl aus Archangel-Saat	1.09 1.09	1.09	87.71 88.58	88.14
4.	3 T. desselben Öles mit 1 T. Schlamm (Nr. I) 6 Wochen bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann filtriert	1.10 1.08	1.09	88.71 87.19	87.95
5.	Frisches Leinöl aus Archangel-Saat	1.08 1.08	1.08	95.76 94.72	95.24
6.	3 T. desselben Öles mit 1 T. Schlamm (Nr. I) 6 Wochen bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann filtriert	1.09 1.07	1.08	95.64 95.48	95.56
7.	Leinöl aus Laplata-Saat	0.97 0.99	0.98	90.67	90.67
8.	3 T. desselben Öles mit 1 T. Schlamm (Nr. I) 6 Wochen bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann filtriert	0.95 0.99	0.97	90.82 91.79	91.30
9.	Öl aus Memel-Saat	1.10 1.09	1.095	92.16 92.53	92.34
10.	3 T. desselben Öles mit 1 T. Schlamm (Nr. I) 6 Wochen unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann filtriert	1.08 1.10	1.09	89.93 92.25	91.09

2. Nach Niegemann wird durch Autoxydation des Leinöles dessen Gehalt an Unverseifbarem erhöht. Diese Behauptung ist, wie wir schon früher gezeigt haben, unzutreffend. Als weiteres Beweismaterial diene Tabelle II.

---

[1]) Chem.-Ztg., 1904, S. 841.

[2]) Das für die Versuche verwendete Material verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Holtz & Co. in Süchteln.

[3]) Nach der Bömerschen Methode in früher (l. c.) von uns angegebener Weise bestimmt.

[4]) Bei der Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren verfuhren wir genau in der von uns (l. c.) angegebenen Weise. Die Bestimmung wurde sofort nach der Wägung des Unverseifbaren, oder aber spätestens am folgenden Morgen vorgenommen. Die Jodlösung wurde 48 Stunden vor dem Gebrauch gemischt.

[5]) Bassinschlamm von Laplataöl. Der Schlamm war dickflüssig, grünlichbraun, er enthielt 21.81% in Äther unlösliche Anteile.

Tabelle II.

Nr.		Gehalt an Unverseifbarem Proz.	im Mittel Proz.	Jodzahl des Unverseifbaren	im Mittel
1.	Frisches Leinöl aus Archangel-Saat (Tab. I, Nr. 5)	1.08 1.08	1.08	95.76 94.72	95.24
2.	Dasselbe Öl wurde in dünner Schicht in lose bedeckter flacher Glasschale im hellen Tageslicht 3 Monate stehen gelassen. Der so erhaltene eingetrocknete Firnis wurde untersucht	1.12	1.12	60.13	60.13
3.	Frisches Leinöl aus Laplata-Saat	1.01 0.98	0.99	97.10 96.86	96.98
4.	Dasselbe Öl wurde in einem zu $^3/_4$ gefüllten, mit Filtrierpapier bedeckten Becherglas (von 200 ccm Fassungsvermögen) 3 Monate im hellen Tageslicht stehen gelassen	0.96 0.95	0.955	87.06 85.04	86.05
5.	Dasselbe Öl (Nr. 3) wie unter 4 behandelt, jedoch im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen	0.96 0.95	0.955	85.67 87.28	86.47
6.	Dasselbe Öl (Nr. 3) wie unter 4 behandelt, jedoch im Dunkeln stehen gelassen	0.96 1.00	0.98	93.65 94.20	93.92
7.	Öl aus Memel-Saat (Tab. I, Nr. 9)	1.10 1.09	1.095	92.16 92.53	92.34
8.	Dasselbe Öl wurde in dünner Schicht in lose bedeckter Glasschale im hellen Tageslicht 3 Monate stehen gelassen. Der so erhaltene eingetrocknete Firnis wurde untersucht	1.03	1.03	55.85	55.85

3. Durch das „Brechen“ des Leinöles wird dessen Gehalt an Unverseifbarem entgegen der Ansicht Niegemanns nicht wesentlich vermindert (Tab. III).

Tabelle III.

Nr.		Gehalt an Unverseifbarem Proz.	im Mittel Proz.	Jodzahl des Unverseifbaren	im Mitte
1.	Frisches Leinöl aus Archangel-Saat (Tab. I, Nr. 5)	1.08 1.08	1.08	95.76 94.72	95.24
2.	Dasselbe Öl wurde über freier Flamme bis zum Eintreten des Brechens schnell erhitzt, dann filtriert	1.05 1.06	1.055	87.24 86.33	86.78
3.	Frisches Leinöl aus Laplata-Saat (Tab. II, Nr. 3)	1.01 0.98	0.99	97.10 96.86	96.98
4.	Dasselbe Öl wurde über freier Flamme bis zum Eintreten des Brechens schnell erhitzt, dann filtriert	0.97 0.94	0.95	91.22 91.24	91.23

4. Der Gehalt des Leinöles an Unverseifbarem beträgt normalerweise nicht mehr als 2%. Wenn Niegemann teilweise höhere Zahlen gefunden hat, so liegt dies entweder an der von uns bereits früher dargetanen Unbrauchbarkeit der von Niegemann benutzten Allen-Thomsenschen Methode, oder aber die betreffenden Öle waren nicht rein. Neben den von uns bereits früher beigebrachten Zahlen mögen die in den einzelnen Tabellen dieser Arbeit enthaltenen Zahlen, welche sich teils auf reines unverändertes Leinöl, teils auf autoxydiertes, mit Leinölschlamm behandeltes oder gebrochenes Öl beziehen, dienen.

5. Die Unterschiede in der Jodzahl des Unverseifbaren sind bei den verschiedenen Leinölen bei weitem nicht so groß, wie Niegemann

gefunden hat. Hierfür dienen als Beweis außer den früher von uns beigebrachten Zahlen die in den einzelnen Tabellen dieser Arbeit niedergelegten Resultate. Die von uns vorgeschlagene Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren bleibt mithin ein ausschlaggebender Faktor für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl. Wesentlich erniedrigt wird die Jodzahl des Unverseifbaren unter normalen Verhältnissen auch dann nicht, wenn das Leinöl monatelang in kleinen Mengen unter Luftzutritt im Dunkeln aufbewahrt wird (Tab. II, Nr. 6); eine merkbare, für den Nachweis von Mineralöl jedoch noch nicht in Betracht kommende Erniedrigung tritt bei der Aufbewahrung unter Luft- und Lichtzutritt ein.[1]) Erst wenn man das Leinöl zu Firnis eintrocknen läßt, wird die Jodzahl des Unverseifbaren wesentlich erniedrigt.

6. Konsistenz und Löslichkeit des Unverseifbaren in warmem 90%igen Alkohol waren auch bei den in dieser Arbeit niedergelegten Versuchen stets derart, wie wir es früher (l. c.) für reines Leinöl angegeben haben. Es behält also auch dieser Faktor seinen Wert für den Nachweis von Mineralöl im Leinöl.

7. Niegemanns Annahme, daß extrahiertes Leinöl weniger unverseifbare Stoffe enthält als gepreßtes, ist, wie wir schon früher zeigten, unrichtig (s. Tab. IV).

Tabelle IV.

	Gehalt an Unverseifbarem Proz.	im Mittel Proz.
In der Fabrik gepreßtes Archangel-Öl	1.09 1.09	1.09
Aus der Saat mit Äther extrahiertes Öl	1.24 1.25	1.245
In der Fabrik gepreßtes Laplata-Öl	0.97 0.99	0.98
Aus der Saat mit Äther extrahiertes Laplata-Öl	1.08 1.13	1.10

Die vorstehend mitgeteilten Resultate dürften in Verbindung mit unsern früheren Ausführungen[2]) genügen, um die Haltlosigkeit der Niegemannschen Behauptungen endgültig darzutun.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn O. Kuhn für die sachkundige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit unsern besten Dank auszusprechen.

---

78. Über Zusammensetzung und Beurteilung der im Handel befindlichen Kokosfettpräparate.[3])

Von G. Fendler.

Das Bestreben, dem billigen und neuerdings vorzüglich raffinierten Kokosfett ein größeres Absatzgebiet zu eröffnen, hat dazu geführt, daß

[1]) Eine Art der Aufbewahrung, die in der Praxis unter normalen Verhältnissen nicht vorkommt.

[2]) Chem.-Ztg., 1904, S. 841.

[3]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, 1906, Heft 10—12.

dieses Fett unter den verschiedensten Bezeichnungen und in den verschiedensten Formen bzw. Mischungen in den Handel gelangt. Zunächst war es das reine, weiße, harte, vielfach in Tafeln geformte oder in Blechschachteln abgepackte Fett, welches, meist unter Phantasienamen, in den Kleinhandel gelangte. Dann begann man es hier und da zum teilweisen Ersatz der bei der Margarinefabrikation verarbeiteten Fette zu verwenden, Versuche, welche zunächst an der geringen Haltbarkeit und dem unangenehmen Geschmack der so hergestellten Margarine scheiterten. Als jedoch die Raffinationsverfahren des Kokosfettes ihre heutige Vollkommenheit erreicht hatten, konnte man jene Versuche mit besserem Erfolge wieder aufnehmen. Später ging man dazu über, gelbgefärbtes Kokosfett, mit oder ohne Zusatz von Sesamöl, zunächst in Form von harten Tafeln, dann aber auch in gekneteter, streichbarer Form in den Handel zu bringen. Vor wenigen Jahren begann man auch, offenbar durch die Erfahrungen in der Margarinefabrikation ermutigt, Produkte herzustellen, welche als nichts anderes aufzufassen sind als Margarine, welche statt anderer Fette ausschließlich Kokosfett enthält. Dieselben bestehen aus Kokosfett, Wasser bzw. Milch, Eigelb, Kochsalz, Farbstoffen etc.; sie kommen sowohl in streichbarer Form als auch in Tafeln in den Handel. Seit einiger Zeit taucht auch reines, weißes, durch Kneten streichbar gemachtes Kokosfett auf. Nebenbei erwähnt sei nur, daß Kokosfett zeitweise auch als Fälschungsmittel für Butter und Schmalz eine unrühmliche Rolle spielte.

So freudig es auch zu begrüßen ist, daß den ärmeren Bevölkerungsklassen in den verschiedenen Kokosfettpräparaten ein billiges und in den meisten Fällen hygienisch einwandfreies Nahrungsmittel zugeführt wird, so muß doch unbedingt darauf gesehen werden, daß diese Präparate nur unter Bezeichnungen in den Handel gelangen, welche weder zur Täuschung über die wahre Beschaffenheit der Ware geeignet sind, noch die Bestimmungen des Margarinegesetzes verletzen. Es sind also einerseits die berechtigten Interessen der Konsumenten, andrerseits die gleichfalls berechtigten Interessen der Margarinefabrikanten zu wahren, welch letztere durch einseitige, sei es bewußte, sei es unbewußte Übertretungen des Margarinegesetzes schwer geschädigt werden.

Aus diesen Gründen wurden im Anfang des laufenden Jahres im Pharmazeutischen Institut Erhebungen über die Zusammensetzung und Deklarierung der im Handel befindlichen Kokosfettpräparate angestellt. Der Direktor des Institutes beauftragte mich mit der Ausführung der notwendigen Untersuchungen. Die Ergebnisse derselben sind in den nachfolgenden drei Tabellen zusammengestellt. Die Präparate lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen:

1. Weiße Kokosfette,
2. Gelbe nicht emulgierte Kokosfette,
3. Gelbe emulgierte Kokosfette.

Für die Beurteilung dieser Fabrikate kommen das Margarinegesetz vom 15. Juni 1897, § 10 des Nahrungsmittelgesetzes und § 367 [7] des Strafgesetzbuches in Betracht.

Was zunächst die harten, weißen Pflanzenfette betrifft, so findet auf dieselben in erster Linie § 1, Abs. 4 des Margarinegesetzes Anwendung, welcher lautet:

„Kunstspeisefett im Sinne dieses Gesetzes sind diejenigen, dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich aus Schweinefett besteht. Ausgenommen sind unverfälschte Fette bestimmter Tier- oder Pflanzenarten, welche unter den ihrem Ursprunge entsprechenden Bezeichnungen in den Verkehr gebracht werden."

Es braucht mithin unverfälschtes Kokosfett, welches unter der seinem Ursprung entsprechenden Bezeichnung gehandelt wird, nicht die Bezeichnung „Kunstspeisefett" zu tragen; und es finden auf dasselbe nicht die übrigen, für den Verkehr mit Kunstspeisefett bestehenden Bestimmungen Anwendung.

Von den in der Tabelle I aufgeführten Fetten sind auf Grund der Analysenergebnisse Nr. 1—20 als unverfälschte Kokosfette zu bezeichnen. Von diesen 20 Fetten genügen jedoch nur Nr. 1—9 bezüglich ihrer Deklaration den Anforderungen des Margarinegesetzes; sie sind unzweideutig als „Kokosfett", „Kokosbutter", „Fett aus Kokosnüssen" etc. bezeichnet. Nr. 10—20 dagegen tragen nur Phantasienamen und allgemeine Ursprungsbezeichnungen wie „Pflanzenfett", „Pflanzenbutter", „Palmbutter", aus welchen nicht entnommen werden kann, daß es sich um Kokosfett handelt.

Nr. 21—26 der Tabelle I bestehen nicht aus reinem Kokosnußfett, sondern aus Gemischen von Kokosnußfett mit Sesamöl. Bei Nr. 21—23 ist der Gehalt von Sesamöl so gering, daß er nicht durch die Jodzahl zum Ausdruck kommt, welche bei einem Gehalt von wenigen Prozent Sesamöl bereits nicht unbeträchtlich erhöht wird. Ich möchte mithin glauben, daß es sich hier um eine zufällige, nicht beabsichtigte Verunreinigung handelt. Nr. 22 trägt keine ihrem Ursprung entsprechende Bezeichnung. Direkt irreführend und als absolut unzulässig zu bezeichnen ist der Passus der Deklaration: „Hausfrauen versucht Gänseschmalz aus Früchten-artigem, hochfeinem Brotaufstrich etc."

Nr. 24—26 der Tabelle I sind nicht als unverfälschte Kokosfette anzusehen, sie bestehen aus Gemischen von Kokosfett mit Sesamöl und sind somit als Kunstspeisefette zu behandeln. Sie entsprechen in Form und Verpackung in keiner Beziehung den Anforderungen des Margarinegesetzes.

Ein Zweifel daran, daß eine derartige Zubereitung als „Kunstspeisefett" anzusehen ist, kann nicht bestehen, wenn man den diesbezüglichen Passus der „Technischen Erläuterungen zu dem Entwurf eines Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln" beachtet[1]), welcher lautet:

„Schmalzähnliche Fette, welche einer bestimmten einzelnen Tier- oder Pflanzenart entstammen, brauchen nicht als Kunstspeisefett bezeichnet zu werden, sondern dürfen unter einem Namen in den Ver-

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. XII, S. 616.

kehr gebracht werden, durch welchen der Ursprung des Fettes angezeigt wird. Hierher gehören z. B. Gänseschmalz, gebleichtes Pferdefett, Kakaobutter, Kokosnußfett und Palmkernfett; sobald sie jedoch mit einem anderen Fette gemischt sind, müssen sie als Kunstspeisefett bezeichnet werden."

Bezüglich der Beurteilung der in Tabelle II und III aufgeführten gelbgefärbten Zubereitungen auf Grund des Margarinegesetzes haben wir ein ausführliches Gutachten ausgearbeitet, dessen Abdruck weiter unten erfolgt. Unsere Ansichten haben durch die Praxis der Gerichte ihre Bestätigung gefunden, wie aus einer kürzlich erschienenen Mitteilung der Firma Heermann & Co.[1]) hervorgeht.

Wir haben in diesem Gutachten dargetan, daß gelbgefärbtes Kokosfett, sei es, daß dessen Zubereitung ausschließlich in der Färbung besteht, sei es, daß es außerdem durch mechanische Behandlung streichbar gemacht oder auch noch mit Sesamöl bzw. anderen Ölen versetzt ist, als eine dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt, anzusehen und somit als „Margarine" im Sinne des § 1, Abs. 2 des Margarinegesetzes zu behandeln ist. Des weiteren haben wir dargetan, daß gelbgefärbte, emulgierte Kokosfettpräparate, wie sie in Tabelle III aufgeführt sind, gleichgültig, ob sie in harter oder in streichbarer Form in den Handel gelangen, als der Milchbutter ähnliche Zubereitungen und somit als Margarine im Sinne des § 1, Abs. 2 des Margarinegesetzes anzusehen sind.

Abgesehen von den Bestimmungen des Margarinegesetzes wären zur Beurteilung der gefärbten Kokosfette und Kokosfettgemische, soweit sie nicht als Margarine deklariert sind, eventuell der § 10 des Nahrungsmittelgesetzes und der § 367⁷ des Strafgesetzbuches heranzuziehen.

§ 10 des Nahrungsmittelgesetzes lautet:

„Mit Gefängnis bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis zu 1500 M. oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

1. Wer zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungsmittel nachmacht oder verfälscht.

2. Wer wissentlich Nahrungs- oder Genußmittel, welche verdorben oder nachgemacht oder verfälscht sind, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft oder unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilhält."

§ 367⁷ des Strafgesetzbuches lautet:

„Mit Geldstrafe bis zu 150 M. oder mit Haft wird bestraft: wer verfälschte oder verdorbene Getränke oder Eßwaren, insbesondere trichinenhaltiges Fleisch, feilhält oder verkauft."

Betreffs des Begriffs der Verfälschung ist die allgemein anerkannte Definition maßgebend, wonach die Verfälschung entweder darin besteht, daß ein Nahrungsmittel mittels Entnahme oder Zusatz von Stoffen ver-

[1]) Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie, 1906, S. 195, 196.

Tabelle I. **Weiße**

Nr.	Bezeichnung des Fettes und Auszug aus der Aufschrift der Umhüllung
1	**Feinste Kokosnußbutter,** Marke C. & G. M. . . . .
2	**Vegetaline.** Reines Naturprodukt, zum Braten, Backen und Kochen. **Kokosfett** . . . .
3	**Pflanzenbutter, Marke Torte,** ist kein Kunstprodukt, keine sogenannte Kunstbutter, sondern ein Naturprodukt und besteht ausschließlich aus dem Fette, welches aus der allbekannten **Kokosnuß** durch Auspressen derselben gewonnen wird . . . .
4	**Leda-Speisefett aus frischen Kokosnüssen,** garantiert naturechtes, feinstes Pflanzenfett . . . .
5	**Nussin,** feinste Kokosbutter . . . .
6	**Kokosnußbutter,** garantiert reines Pflanzenfett zum Kochen und Braten. 100 Teile Fettgehalt. Kokosnußbutter wird wie Butter und Fett verwendet, nur nehme man $^1/_2$ weniger und vermeide Überhitzung. Will man Buttergeschmack haben, so genügt es, beim Schmelzen etwa ein Zehntel Butter hinzuzufügen . . . .
7	Feinste **Palmbutter,** garantiert reines **Kokosnußfett.** 100% Fettgehalt. Reines Naturprodukt . . . .
8	Feinste **Kokosnußbutter,** Marke **Selekta** . . . .
9	**Vegetaline,** reines Naturprodukt, **Kokosbutter** . . . .
10	**Nucifera,** feinste Pflanzenbutter, vorzüglicher Ersatz für Schmalz und Butter, zu Backzwecken besonders geeignet . . . .
11	**Parveol,** verbessertes, garantiert reines Pflanzenfett . . . .
12	**Priol,** feinstes Pflanzenfett, garantiert rein . . . .
13	**Palmnußbutter,** feinstes hygienisches Pflanzenfett . . . .
14	**Palmin,** feinstes Pflanzenfett . . . .
15	**Laureol,** Pflanzenfett, garantiert naturecht . . . .
16	**Hodor,** verbessertes, garantiert naturreines Pflanzenfett . . . .
17	Hygienische Palmnußbutter **Fruchtin,** garantiert reines Pflanzenfett . .
18	**Crêmin,** reine Pflanzenbutter. Bester Ersatz für Naturbutter etc. zum Braten, Backen und Kochen . . . .
19	W. . . . .'s feinste **Palmbutter.** Reines Pflanzenfett. Unübertroffen, vielfach prämiiert, ärztlich empfohlen. Bestes, gesündestes Koch-, Brat- und Backfett. 50% Ersparnis. Ein Viertel weniger erforderlich als von Kochbutter, Schmalz und sonstigen Speisefetten . . . .
20	Hygienische Palmnußbutter **Fruchtin,** garantiert reines Pflanzenfett. Fruchtin ist vollkommen und leicht verdaulich und viel ausgiebiger als Butter und dergleichen . . . .
21	**Kokosnußbutter,** Marke **Sanin,** feinstes Pflanzenfett . . . .
22	**Palmfruchtbutter,** Marke Bienenkorb, ist hygienisches Pflanzenfett, geschmacklos hergestellt aus dem Innern der Palmenfrucht. — Hausfrauen, versucht **Gänseschmalz aus Früchten**-artigem, hochfeinem Brotaufstrich aus 2–3 Teilen Fruchtbutter und 1 Teil Danziger Salatöl . . .
23	Aus besten Kokosnüssen hergestelltes Pflanzenfett **Daphnin,** garantiert rein, von höchst erreichbarem Wohlgeschmack . . . .
24	**Estol,** garantiert reines Naturprodukt, feinste **Kokosnußbutter** . . . .
25	Deutsches Pflanzenfett **Jennil,** garantiert reines Naturprodukt. Feinste Marke, ärztlich empfohlen . . . .
26	**Palmarol,** feinste, doppelt raffinierte Kokosnußbutter . . . .

Pflanzenfette.

Art der Verpackung	Konsistenz des Fettes	Verseifungszahl	Jodzahl	Baudouinsche Reaktion	Soltsiensche Reaktion
Tafel von 500g in Papier	hart	260.6	9.1	negativ	negativ
Würfel von 500g in Karton	ziemlich hart	259.8	7.9	„	„
Tafel von 500g in Papier	hart	258.5	8.4	„	„
Tafel von 250g in Papier	„	260.1	8.5	„	„
Tafel von 500g in Papier	„	258.5	8.2	„	„
do.	„	258.5	8.0	„	„
do.	„	257.4	8.5	„	„
do.	„	258.2	8.0	„	„
Tafel von 250g in Papier	„	259.3	8.3	„	„
Tafel von 500g in Papier	„	257.9	9.1	„	„
do.	„	260.9	8.3	„	„
do.	„	260.7	7.9	„	„
do.	„	257.5	8.0	„	„
do.	„	259.2	8.6	„	„
do.	„	258.7	7.8	„	„
do.	„	258.5	8.2	„	„
do.	„	258.8	7.1	„	„
Tafel von 250g in Papier	„	260.8	8.3	„	„
do.	„	256.3	8.4	„	„
20cm hohe Weißblechdose	„	260.8	8.4	„	„
Tafel von 500g in Papier	„	257.5	9.3	ganz schwach positiv	ganz schwach positiv
Tafel von 250g in Papier	„	259.2	8.9	ganz schwach positiv	ganz schwach positiv
do.	„	259.0	8.9		
Tafel von 500g in Papier	„	258.5	10.6	positiv	positiv
Tafel von ca. 250g in Papier	„	255.7	11.4	„	„
Tafel von 500g in Papier	„	259.0	10.2	„	„

Tabelle II. **Gelbe nicht**

Nr.	Bezeichnung des Fettes und Auszug aus der Aufschrift der Umhüllung, bzw. aus der Faktura	Art der Verpackung	Konsistenz des Fettes	Schmelzpunkt
1	Reines Naturprodukt **Vegetaline.** Kokosbutter	Tafel von 250 g in Papier	hart	—
2	**Vorwärts,** feinste Kokosnußbutter aus der Frucht der Palme	Tafel von 500 g in Papier	streichbar	—
3	**Kokospalmenbutter.** Dieses Pflanzenfett, Marke Kokospalmenbutter, ist von bestem Rohmaterial hergestellt und enthält weder fremde Bestandteile noch Salz oder Wasser	Tafel von 250 g in Papier	mäßig streichbar	—
4	Ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf 1 Dose Bäcker-Palmin gelb	18 cm hohe Weißblechdose	streichbar	27.0°
5	Ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf 1 Eimer Pflanzenfett Calma Marke G (gelb gefärbt)	18 cm hoher zylindrischer Weißblecheimer mit 2 cm breitem roten Streifen	streichbar	26.5°
6	Abgesehen von der Schutzmarke ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf 1 Eimer Palmin	Gelblackierter Blecheimer von 23 cm Höhe	streichbar	27.0°
7	Dem Fett lag eine Etikette auf mit der Inschrift **Mandlin,** Nußbutter. Reines Pflanzenfett	Weißblechdose von 27 cm Höhe	mäßig streichbar	—
8	Ohne Bezeichnung. Wird unter dem Namen **Plantagen** verkauft	Gelblackierter Eimer von 24 cm Höhe	streichbar	—
9	Lag nicht in der Originalpackung vor	—	mäßig streichbar	—
10	**Palmarol,** feinste doppeltraffinierte Kokosnußbutter. Garantiert rein. Unerreicht in Qualität. Krone aller Pflanzenfette. . . . . ist von bestem Rohmaterial hergestellt, auf das sorgfältigste geläutert, enthält keine fremden Bestandteile, weder Wasser noch Salz etc. etc.	Tafel von 500 g in Papier	mäßig streichbar	—
11	Ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf 1 Eimer Pflanzenfett	Weißblecheimer von 24 cm Höhe	streichbar	25.0°
12	Ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf 1 Dose W . . . .s Bäcker-Palmbutter, hellgelb gefärbt, feinste Pflanzenbutter	26 cm hohe Weißblechdose	streichbar	27.0°
13	Ohne Bezeichnung. Wird unter dem Namen **Estol** verkauft	19 cm hohe Weißblechdose	streichbar	—
14	Feinste Pflanzenbutter mit Zusatz von Sesamöl	27 cm hohe Weißblechdose	streichbar	—
15	Feinste Pflanzenbutter mit Zusatz von Sesamöl	26 cm hohe Weißblechdose	streichbar	25.2°

emulgierte Pflanzenfette.

Erstarrungspunkt	Refraktometerzahl im Zeißschen Butterrefraktometer bei 40° C	Refraktometerzahl Desgleichen Butterskala	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Soltsiensche Reaktion auf Sesamöl	Halphensche Reaktion auf Baumwollsamenöl	Fremde Farbstoffe
—	—	—	259.2	8.3	—	negativ	negativ	vorhanden
—	—	—	258.8	8.5	—	negativ	negativ	vorhanden
—	—	—	259.0	8.4	—	negativ	negativ	vorhanden
19.5°	37.2	−6.9	256.2	14.4	6.7	negativ	negativ	vorhanden
20.0°	38.0	−6.3	255.6	19.3	6.0	negativ	negativ	vorhanden
20.5°	37.7	−6.5	253.5	17.2	5.5	sehr schwach positiv	negativ	vorhanden
—	—	—	259.0	11.5	—	mäßig stark	negativ	vorhanden
—		—	250.5	19.5	—	sehr schwach positiv	negativ	vorhanden
—	—	—	251.7	18.5	—	sehr schwach positiv	negativ	vorhanden
—	—	—	259.1	9.3	—	sehr schwach positiv	negativ	vorhanden
18.0°	41.9	−3.2	248.0	30.6	6.3	positiv	negativ	vorhanden
21.0°	36.7	−7.3	258.2	12.5	6.7	positiv	negativ	vorhanden
—		—	245.1	31.4		positiv	negativ	vorhanden
—	—	—	257.2	12.5	—	positiv	negativ	vorhanden
21.0°	36.2	−8.0	255.7	11.9	7.0	positiv	negativ	vorhanden

Tabelle III. **Gelbe emulgierte**

Nr.	Bezeichnung des Fettes und Auszug aus der Aufschrift der Umhüllung bzw. aus der Faktura	Art der Verpackung	Untersuchung des ursprünglichen						
			Konsistenz	Wassergehalt	Fettgehalt	Gehalt an wasserfreiem Nichtfett	Gehalt an Stickstoffsubstanz (Faktor 6.25)	Gehalt an Mineralbestandteilen	Gehalt an Kochsalz
				Prozente					
1	Ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf 10 ℔ **Pflanzenbutter** bzw. 20 ℔ **Centra-Pflanzenbutter**	Holzkübel 30 cm Höhe mit rotem Streifen	streichbar	9.63	86.17	4.20	0.24	2.27	2.21
2	Ohne Bezeichnung. Faktura lautet auf $^1/_{10}$ **Butella**	Holzkübel von 16 cm Höhe	streichbar	9.50	88.64	1.86	0.29	1.31	1.20
3	Pflanzenbutter **Butella,** Margarine. Die Bezeichnung des Kübels entspricht den Anforderungen des Margarinegesetzes	Holzkübel von 18 cm Höhe	streichbar	10.20	88.02	1.78	—	1.20	—
4	Vegetabile Margarine Marke **Leto.** Die Bezeichnung des Gefäßes genügt in einzelnen Punkten nicht den gesetzlichen Anforderungen	Weißblechbüchse von 27 cm Höhe	streichbar	5.59	90.77	3.64	—	2.64	—
5	Eigelb-Pflanzenbutter **Imohr.** Imohr ist ohne Wasserzusatz, daher ausgiebiger als die meiste Naturbutter	Tafel von 500 g in Papier	ziemlich hart	7.80	88.55	3.65	—	2.32	—
6	Eigelb-Pflanzenbutter **Imohr**	Tafel von 500 g in Papier	ziemlich hart	8.94	88.05	3.01	0.47	1.84	1.73
7	**Eigelb-Pflanzenbutter,** bester Ersatz f. Naturbutter. Zum Braten und Backen sowie auch zum Streichen auf Brot vorzüglich geeignet. Schäumt und bräunt wie Naturbutter. Vorteilhafter wie beste Margarine	Tafelartig geformtes Stück in Papier	streichbar	7.40	91.21	1.39	—	0.95	—
8	**Parveol.** Pflanzenmargarine. Der Aufdruck genügt nicht den Anforderungen des Gesetzes	Würfelförmig. Stück von 500 g im Karton	streichbar	4.28	94.17	1.55	—	1.48	—
9	Lag nicht in der Originalpackung vor		streichbar	4.65	93.57	1.79	0.088	1.70	1.67
10	**Parwe,** streichbare Pflanzenbutter; ist als Margarine bezeichnet, die Bezeichnung genügt jedoch nicht den gesetzlichen Anforderungen	Würfelförmiges Stück von 500 g im Karton	streichbar	8.83	91.17	1.27	Spuren	1.22	1.21

Pflanzenfette.

Produktes		Untersuchung des filtrierten Fettes									
				Refraktometerzahl							
Genuines Eigelb	Zucker	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	im Zeißschen Butterrefraktometer bei 40° C	desgl. Butterskala	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Soltsiensche Reaktion auf Sesamöl	Halphensche Reaktion auf Baumwollsamenöl	Fremde Farbstoffe
vorhanden	vorhanden	27.0°	21.0°	35.8	— 8.3	260.6	8.7	6.4	negativ	negativ	vorhanden
—	vorhanden	24.5°	19.0°	38.5	— 5.8	251.9	18.5	6.3	positiv	negativ	vorhanden
fehlt	vorhanden	—	—	—	—	250.4	18.8	—	positiv	negativ	vorhanden
vorhanden	vorhanden	—	—	37.2	— 7.1	254.9	14.9	—	positiv	negativ	vorhanden
vorhanden	vorhanden	—	—	—	—	259.1	9.7	—	positiv	negativ	vorhanden
vorhanden	vorhanden	27.0°	21.0°	35.8	— 8.1	259.1	9.8	7.3	positiv	negativ	vorhanden
vorhanden	fehlt	—	—	—	—	248.9	24.9	—	positiv	negativ	vorhanden
fehlt	fehlt	—	—	—	—	255.8	15.7	—	positiv	negativ	vorhanden
—	—	26.5°	20.5°	37.7	— 6.6	254.8	15.8	6.9	positiv	negativ	vorhanden
—	—	23.0°	16.0°	44.0	— 0.2	233.8	41.0	5.8	positiv	negativ	vorhanden

schlechtert, oder daß es mit dem Schein einer besseren Beschaffenheit versehen wird.

Wenn nun Kokosfett, welches normalerweise weiße Farbe besitzt und dem Publikum unbedingt nur als weißes Fett bekannt ist, soweit dieses durch die neuerdings beliebte Manipulation des Färbens noch nicht irregeführt ist, plötzlich gelbgefärbt in den Handel gelangt, so liegt unbedingt eine Verfälschung vor. Dem Kokosfett ist durch die Gelbfärbung der Schein einer besseren Beschaffenheit verliehen. Ein gelbes Fett sagt dem Publikum mehr zu, aus dem einfachen Grunde, weil es in seiner Farbe an das Butterfett erinnert, und weil so der Schein erweckt wird, als stände es in irgend einer näheren Beziehung zu dem Butterfett als das weiße, dem Butterfett absolut unähnliche Kokosfett.

Es muß und kann nur angenommen werden, daß dieser Grund für die künstliche Färbung des Kokosfettes maßgebend ist, da andere Motive absolut unerfindlich sind. Bisher war eine Gelbfärbung von pflanzlichen Speisefetten überhaupt nicht gebräuchlich. Früher kam hin und wieder gelbgefärbter Rindertalg in den Handel; dies geschah jedoch angeblich aus dem Grunde, um die schwankende natürliche Färbung auszugleichen. Durch das Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 ist nun jegliche Färbung von tierischen Fetten verboten. Ausgenommen von diesem Verbot ist die Margarine. Außer bei der Margarine, bei welcher die Färbung mit unschädlichen Farbstoffen gestattet ist, wird die Färbung bei der Butter geduldet, weil der Handel und besonders der Weltmarkt eine gleichmäßige Ware verlangt. Bei der Butter geschieht mithin die Färbung nicht zum Zwecke der Täuschung, sondern zur Erzielung der gleichmäßigen Färbung einer an sich mehr oder weniger gelbgefärbten Ware.

Anders liegen die Verhältnisse beim Kokosfett, welches von Natur weiß ist und früher auch stets in gleichmäßig weißer Farbe in den Handel gelangte. Eine Gelbfärbung kann hier nur dazu dienen, den Schein einer besseren Beschaffenheit zu erwecken.

Gelangt nun gar ein gelbgefärbtes, streichbar gemachtes, womöglich noch mit anderen Zusätzen, wie Sesamöl, Milch, Salz, Eigelb etc. versetztes Kokosfett in den Handel, so liegt naturgemäß erst recht eine Verfälschung vor, da der Ware teils der Schein einer besseren Beschaffenheit verliehen, sie teils aber auch durch Zusatz gewisser Stoffe verschlechtert (im reellen Wert vermindert) wird.

Betrachten wir nun die in Tabelle II aufgeführten 15 gelbgefärbten, nicht emulgierten Pflanzenfette. Nr. 1, 2 und 3 bestehen aus gelbgefärbtem Kokosfett. Nr. 4 und 5 bestehen entweder aus gelbgefärbtem Kokosfett mit Zusatz eines durch spezielle Reaktionen nicht nachweisbaren Öles oder aber aus gelbgefärbtem Palmkernfett. Das Gleiche gilt für Nr. 6, 8 und 9, welche außerdem noch Spuren, offenbar aus der zugesetzten Butterfarbe herrührenden Sesamöles enthalten. Nr. 10 enthält außer gelbgefärbtem Kokosfett gleichfalls nur Spuren Sesamöl, während Nr. 7, 11, 12, 13, 14 und 15 als gelbgefärbte Gemische von Kokosfett mit mehr oder weniger Sesamöl aufzufassen sind. Sämtliche Produkte

haben als Margarine im Sinne des Gesetzes zu gelten. Sehen wir von Nr. 9 ab, die nicht in der Originalpackung vorlag, so entspricht bezüglich der Verpackung und Bezeichnung keines den Anforderungen des Gesetzes; den vorgeschriebenen Gehalt von 10% Sesamöl haben nur einige. Sämtliche Produkte wären mithin auch auf Grund des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes bezw. § 367[7] des Strafgesetzbuches zu beanstanden.

Von den 10 gelbgefärbten und emulgierten Fabrikaten der Tabelle III, deren Zusammensetzung aus der Tabelle ersichtlich ist, waren nur 4 als „Margarine" bezeichnet, jedoch nur eines derselben entsprach bezüglich der Verpackung und Bezeichnung den Anforderungen des Margarinegesetzes.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, genügte zu Anfang dieses Jahres nur ein geringer Prozentsatz der im Handel befindlichen Kokosfettpräparate den gesetzlichen Anforderungen. Da inzwischen die Gerichte mehrfach gesprochen haben, so ist anzunehmen, daß bereits eine Sanierung des Kokosfettmarktes erfolgt ist. Soweit dies noch nicht der Fall sein sollte, hoffe ich, daß meine Zeilen dazu beitragen werden.

---

79. Über die Beurteilung der neuerdings in den Handel gelangenden gefärbten Kokosfette und Kokosfettgemische im Lichte des Gesetzes vom 15. Juni 1897.[1])

(Gutachten.)

Von **H. Thoms** und **G. Fendler.**

Der Begriff „Margarine" ist im § 1, Abs. 2 des sogenannten Margarinegesetzes vom 15. Juni 1897 präzisiert. Die gesetzliche Definition lautet:

> „Margarine im Sinne dieses Gesetzes sind diejenigen, der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt."

Wie die Erfahrung gelehrt hat, genügt diese Definition den Anforderungen der Praxis nicht, ebensowenig wie die folgenden, nicht amtlichen Erläuterungen des Begriffes „Margarine":

Nach Fr. Soxhlet:

> „Margarine ist eine der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung, deren Fettsubstanz neben dem Milchfett noch andere Fette enthält oder aus letzteren allein besteht."

Nach Fr. Stohmann:

> „Margarine ist eine erstarrte, aus dem leichter schmelzbaren Anteile von Rindertalg, unter Umständen auch aus anderen Fetten, meist unter Zusatz von Pflanzenölen und Milchserum bereitete, gesalzene und gefärbte, starre Emulsion, welche die wesentlichen Eigenschaften der Butter besitzt."

---

[1]) Die Beurteilung dieser gefärbten Kokosfette und Kokosfettgemische im Lichte des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes und des § 367[7] des Strafgesetzbuches ist bereits in dem vorhergehenden Artikel abgehandelt worden.

Die gesetzliche Definition enthält die Voraussetzung, daß die unter dem Begriff „Margarine“ einzureihenden Fettzubereitungen der Butter oder dem Butterschmalz ähnlich sind.

So einfach diese Voraussetzung erscheint, so schwer ist es, in einzelnen Fällen zu entscheiden, ob sie zutrifft, da der Begriff der Ähnlichkeit nicht scharf umschrieben ist und nicht scharf umschrieben werden kann.

In dem Reichsgerichtsurteil vom 3. Juni 1899 heißt es diesbezüglich:

„Im gewöhnlichen Sprachgebrauch, also abgesehen von der hier nicht verwertbaren fachwissenschaftlichen Bestimmung des Begriffes Ähnlichkeit in der Geometrie, bezeichnet man als Ähnlichkeit die Übereinstimmung mehrerer Merkmale (Adelung), allenfalls mit dem Beisatze: sich der Gleichheit nähernd (Sanders), der Übereinstimmung annähernd (Weigand), an das Gleiche rührend, nicht völlig gleich (Grimm). Es besteht kein Grund für die Annahme, die Sprache des Gesetzes habe sich von diesem Sprachgebrauche entfernen wollen; vielmehr wurde eine sich so sehr der völligen Gleichheit aller Merkmale nähernde Übereinstimmung der Margarine mit der Butter, daß sie nur mittels schwieriger chemischer Untersuchungen unterschieden werden können, als nicht seltener Grad der Ähnlichkeit beider Stoffe bezeichnet.

Vergleiche stenographischer Bericht des Reichstages 1895/97, Bd. VII, Seite 5483, Drucksachen des Reichstages 1887, Bd. I, Nr. 16, Seite 32. —

Das ist nun freilich die oberste Grenze nach der Seite der Gleichheit; bis zur untersten, wo die Ähnlichkeit aufhört und die Unähnlichkeit anfängt, ist ein weiter Spielraum.

Diese Grenze selbst aber ist fließend und schlechthin unbestimmbar. Denn selbst eine Abgleichung zwischen der Zahl der nicht übereinstimmenden Merkmale allein führt nicht zum Ziele, da nicht nur die Zahl, sondern auch die innere Bedeutsamkeit der einzelnen Merkmale zu betrachten ist und diese ein der arithmetischen Abgleichung entgegengesetztes Ergebnis haben kann. Daraus ergibt sich, daß die Feststellung der Ähnlichkeit nicht nur die Äußerlichkeiten, sondern auch die innere Beschaffenheit berücksichtigen muß und auf deren Vergleichung beruht, soweit Sache der Beweisprüfung und wegen dieser tatsächlichen Natur der Revision entzogen ist.

Diese Beweisprüfung hat die Strafkammer zu der Feststellung geführt:

Daß das Stollenfett nicht butterähnlich sei.

Hierbei muß es, da eine Nachprüfung dieser tatsächlichen Beschaffenheit nicht zulässig ist, sein Bewenden haben. Die zum Teile auf Behauptungen, die im Sitzungsprotokolle und in den Entscheidungsgründen keine Stütze haben, teils auf technischen Erwägungen beruhenden Einwendungen der Revision können aus dem erwähnten Grunde nicht berücksichtigt werden. Der darin aufgestellte Rechtssatz, daß jedes Fett, das als Ersatzmittel für Butter-

schmalz dient, unter den Begriff Margarineschmalz falle, sobald es in der Farbe dem Butterschmalz gleiche, ist rechtsirrig, denn sonst würde auch Speiseöl von dieser Farbe unter jenen Begriff fallen. Auch der Gebrauchswert ist kein Ähnlichkeitsmerkmal, weil er mit dem Begriff eines Ersatzmittels notwendig verbunden ist, aber dessen besondere Eigenschaft, dem Butterschmalz ähnlich zu sein, nicht vertritt. — Mit Recht hat die Strafkammer den ganzen „Komplex" der wahrnehmbaren Erscheinungen in Betracht gezogen und nach dem daraus gewonnenen Eindrucke entschieden. Die von der Revision angeführte Stelle der „Technischen Erläuterungen zum Entwurfe des Gesetzes" sagen ausdrücklich: . . . Margarineschmalz ähnelt in Farbe, Aussehen, äußerer Beschaffenheit sowie in Geruch und Geschmack dem . . . Butterschmalz. Unter der „äußeren Beschaffenheit" neben der Farbe, dem Aussehen usw. kann nicht wohl etwas anderes verstanden werden, als was die Strafkammer die Konsistenz und das Gefüge nennt. Wenn sie dagegen Farbe, Geruch und Geschmack nicht für entscheidend erklärt, so kann dies, falls diese Eigenschaften im gegebenen Falle weder für, noch gegen die Schmalzähnlichkeit sprachen, was Tatsache, nicht für rechtsirrig erklärt werden. Ob nicht auch die innere stoffliche Beschaffenheit zur Begründung des Urteils hätte herangezogen werden können — vergleiche Drucksachen des Reichstages 1887, Nr. 105, S. 73, Nr. II und S. 74, Nr. III — kann dahingestellt bleiben, da das Urteil schon durch die dafür angegebenen Gründe getragen wird." —

In dieser Entscheidung wird mithin zunächst zugegeben, daß der Begriff der Ähnlichkeit sich wohl nach der Seite der Gleichheit einigermaßen abgrenzen läßt, nicht aber nach der entgegengesetzten Seite. Die oberste Grenze nach der Seite der Gleichheit ist nach dem zitierten Wortlaut erreicht, wenn die Margarine eine sich so sehr der völligen Gleichheit aller Merkmale nähernde Übereinstimmung mit der Butter zeigt, daß sie nur mittels schwieriger chemischer Untersuchungen unterschieden werden kann.

Diese obere Grenze nach der Seite der Gleichheit würde man im gewöhnlichen Leben mit „zum Verwechseln ähnlich" bezeichnen. Nun bezeichnet man aber im gewöhnlichen Leben nicht nur solche Sachen als einander ähnlich, welche sich „zum Verwechseln ähnlich" sind, sondern man spricht ferner von „gewisser Ähnlichkeit", von „entfernter Ähnlichkeit" u. a. m.

Hätte es im Sinne des Margarinegesetzes gelegen, nur solche Zubereitungen als der Butter oder dem Butterschmalz ähnlich anzusehen, welche dieser zum Verwechseln ähnlich sind, so wäre doch anzunehmen, daß dies in dem Wortlaut des § 1, Abs. 2 zum Ausdruck gebracht worden wäre. Man hätte alsdann unzweideutiger etwa folgendermaßen sagen können: „Margarine im Sinne dieses Gesetzes sind solche Zubereitungen, welche mit der Milchbutter oder dem Butterschmalz verwechselt werden können, ohne daß ihr Fettgehalt ausschließlich der Milch entstammt." Diese Deutung hat offenbar nicht im Sinne des Gesetzes gelegen, welches sich, wie in der zitierten Reichsgerichtsentscheidung ja auch zum Ausdruck

gebracht ist, gewiß nicht hat von dem Sprachgebrauche entfernen wollen.

Die Entscheidung darüber, ob zwei Objekte einander ähnlich sind oder nicht, kann nicht ausschließlich von der Zahl der übereinstimmenden Momente abhängig gemacht werden. Diese Zahl muß sich naturgemäß schon danach richten, wieviel Vergleichsmomente die betreffenden Objekte überhaupt bieten. Auch kommt es darauf an, welche dieser Momente die augenfälligsten sind.

Ehe man zwei Bauwerke oder zwei Menschen als einander ähnlich bezeichnet, wird man unwillkürlich eine ganze Reihe von Vergleichsmomenten heranziehen, da der Komplex der wahrnehmenden Erscheinungen ein großer ist. Je kleiner dieser Komplex ist, desto mehr wird man sich bei der Beurteilung der Ähnlichkeit an einzelne hervorstechende Erscheinungen halten. Zeichnet sich ein Vertreter einer Klasse von Körpern durch eine besondere, sinnfällige Eigenschaft aus, so wird man kaum einem anderen Körper seiner Klasse eine gewisse Ähnlichkeit mit ihm absprechen können, wenn letzterer diese abweichende Eigenschaft gleichfalls besitzt. Verleiht man einem Körper dieser Klasse auf künstlichem Wege diese sinnfällige Eigenschaft, so wird man auch im gewöhnlichen Sprachgebrauch sagen, man mache ihn jenem Körper ähnlich.

Die Klasse von Körpern, welche hier betrachtet werden sollen, sind die festen Speisefette. Zu ihren wichtigsten und gebräuchlichsten Vertretern gehören das Butterschmalz[1]), das Schweineschmalz, Rindertalg, Kokosfett, Palmkernfett.

Als hervorstechende Eigenschaft des Butterschmalzes gegenüber den übrigen Vertretern dieser Klasse muß man unzweifelhaft seine Farbe bezeichnen. Das Butterfett ist in der Regel mehr oder weniger gelb, die übrigen genannten Fette sind weiß. Abweichungen von dieser Regel kommen vor, insofern als Winterbutter häufig nur schwachgelb, Schweineschmalz und Talg unter Umständen gleichfalls schwach gelb gefärbt sein können. Es sind dies jedoch wie gesagt Abweichungen von der Regel. Jedem Laien sind Schweinefett und Talg, ebenso wie Kokosnußfett und Palmkernfett als weiße Fette, Butterfett dagegen als gelbes Fett bekannt. Diese Anschauung ist derart eingewurzelt, daß in manchen Gegenden hellgelbe Butter unverkäuflich ist und daher gelb gefärbt wird. Die gelbe Farbe ist eben für den größten Teil der Konsumenten ein Charakteristikum des Butterfettes. Würde man einem unbefangenen Laien aus der Entfernung fünf Kübel zeigen, von denen je einer Butterfett, Talg, Schmalz, Palmkernfett und Kokosnußfett enthält, mit der Frage, welcher Butterfett enthält, bzw. der Inhalt welches Kübels butterfettähnlich ist, so würde er mit der richtigen Bezeichnung keinen Augenblick zögern, da ihn die gelbe Farbe des Butterfettes leitet. Fügte man jedoch einen sechsten Kübel mit buttergelb gefärbtem Kokosfett hinzu, so würde er ohne Zögern auch den Inhalt dieses Kübels als Butterfett bzw. als butterfettähnlich bezeichnen. Dieser Versuch, welcher sich ohne Schwierig-

[1]) Die Milchbutter selbst bildet gewissermaßen eine Klasse für sich, sie soll daher weiter unten abgehandelt werden.

keit jederzeit anstellen läßt, würde genügen, zu beweisen, daß ein gelb gefärbtes, festes Speisefett eine große Butterähnlichkeit besitzt.

Ließe man denselben Laien herantreten und die Fette einer eingehenden Prüfung unterziehen, so würde er selbstverständlich imstande sein, das Butterfett von dem gefärbten Kokosfett auf Grund der Konsistenz zu unterscheiden. Die beiden Zubereitungen sind eben nicht zum Verwechseln ähnlich, wohl aber ähnlich. Es dürfte kein Zweifel darüber herrschen, daß man von einer Ähnlichmachung sprechen kann, wenn einem Fett, das sonst auch aus der Entfernung nicht mit Butterfett verwechselt werden kann, eine Eigenschaft, in diesem Falle die gelbe Farbe, künstlich verliehen wird, welche eine Verwechslung aus der Entfernung ermöglicht.

Dieser Umstand, die Verwechslungsmöglichkeit aus der Entfernung, ist im vorliegenden Falle nicht ohne praktische Bedeutung. Das Publikum hat im allgemeinen keinen Zutritt zu der Küche eines Restaurants oder den Arbeitsräumen eines Bäckers bzw. Konditors. Wohl aber hat das Publikum öfters, sei es zeitweilig beim Öffnen oder Offenstehen einer Tür, sei es ständig infolge der Anlage der betreffenden Räume zu ebener Erde oder im Souterrain, Einblick durch die Fenster. Einige Restaurants legen ihre Wirtschaftsräume sogar absichtlich derart an, daß sie vom Publikum übersehen werden können. In diesen Fällen ist es nicht nur möglich, sondern mit Bestimmtheit anzunehmen, daß das Publikum gelb gefärbtes Kokosfett, welches in den genannten Betrieben verwendet wird, für Butterfett hält. Wäre das Kokosfett nicht absichtlich gefärbt, so würde niemand auf den Gedanken kommen, daß das verwendete Fett mit Butterfett identisch sei.

Die Auffassung des Reichsgerichts (s. o.): „Der darin aufgestellte Rechtssatz, daß jedes Fett, das als Ersatzmittel für Butterschmalz dient, unter den Begriff Margarineschmalz falle, sobald es in der Farbe dem Butterschmalz gleiche, ist rechtsirrig, denn sonst würde auch Speiseöl von dieser Farbe unter jenen Begriff fallen", widerspricht keineswegs den vorhergehenden Ausführungen. Es würde selbstverständlich dem Sinne des § 1, Abs. 2 des Margarinegesetzes widersprechen, wollte man ein Fett von natürlicher Gelbfärbung als Margarine bezeichnen, sobald es keine Zubereitung darstellt; Speiseöl im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist keine Zubereitung, sondern ein reines Fett bzw. Öl von natürlicher Gelbfärbung (Olivenöl, Erdnußöl, Sesamöl etc.). Aber selbst künstlich gelb gefärbtes Öl würde aus dem Rahmen des Margarinegesetzes fallen, denn der Aggregatzustand eines Öles ist ein so augenfälliger Unterschied der festen Beschaffenheit des Butterfettes gegenüber, daß es niemand einfallen würde, auch aus der größten Entfernung Speiseöl mit dem festen Butterfett zu verwechseln.

Wohl aber läßt sich der Satz rechtfertigen, daß jedes feste Fett oder Fettgemisch, das als Ersatzmittel für Butterschmalz dient und das künstlich gefärbt ist, unter den Begriff Margarineschmalz fällt.

Eine Nachprüfung der tatsächlichen Beschaffenheit des gefärbten Stollenfettes, welches den Anlaß zu der genannten Reichsgerichtsentscheidung gegeben hat, konnte, wie aus dem Urteil hervorgeht, von dem Reichsgericht

nicht vorgenommen werden, so daß eine Entscheidung von prinzipieller Bedeutung in dieser Angelegenheit nicht vorliegt.

Im übrigen lag jener Fall immerhin anders, als es bei dem gefärbten Kokosfett der Fall ist. Wenn auch in der Regel Talg als ein weißes Fett bekannt ist, so gibt es Ausnahmen, bedingt durch Fütterungs- und andere Verhältnisse, unter denen der Talg eine mäßig gelbe Färbung annehmen kann. Die Fabrikanten des dem Reichsgerichtsurteil zugrunde liegenden Stollenfettes konnten nun immerhin zu ihrer Entschuldigung anführen, sie hätten das Fett gefärbt, um von der unregelmäßigen Farbe des Rohproduktes unabhängig zu sein. Mag man nun über eine solche Manipulation denken wie man will, in jenem Falle ließ sich doch wenigstens ein plausibler Grund für die künstliche Gelbfärbung des Rindertalges anführen. Nebenbei sei hierzu bemerkt, daß jener Fall insofern nur noch historisches Interesse hat, als durch das Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 die Färbung von Fleisch und tierischen Fetten (mit Ausnahme der Butter) unter allen Umständen verboten ist.

Für die Gelbfärbung des Kokosfettes (bzw. des Palmkernfettes) läßt sich jedoch kein plausibler Grund anführen, es sei denn die Absicht, die genannten Fette in ihrer äußeren Erscheinung der Butter zu nähern. Kokosfett und Palmkernfett kommen von jeher nur weiß in den Handel und sind dem konsumierenden Publikum nur als weiße Fette bekannt. Einer Gelbfärbung dieser Fette kann nur die Absicht einer Irreführung zugrunde liegen. Das Publikum, besonders der einfache Mann, ist im allgemeinen geneigt, ein gelbes Fett für wertvoller zu halten als ein weißes; die gelbe Farbe vermittelt eben ganz unwillkürlich die Ideenverbindung mit dem Butterfett. Aus diesem Grunde nun werden die Konsumenten eher geneigt sein, gelb gefärbtes Kokosfett zu kaufen als das naturweiße Fett.

Es beginnt sich auf diese Weise ein Handelsmißbrauch einzubürgern, welcher nicht streng genug gerügt werden kann, und gegen den eventuell auch der § 10 des Nahrungsmittelgesetzes heranzuziehen ist, worauf noch einmal zurückgekommen werden soll.

Durch unsere bisherigen Ausführungen dürfte mithin erwiesen sein, daß unter Umständen bereits ein einziges frappantes Merkmal, in diesem Falle die gelbe Farbe, genügt, um zwei Stoffen eine gewisse Ähnlichkeit zu verleihen. Eine Zitrone ähnelt selbstverständlich noch nicht einem Postwagen, weil beide gelb sind. Streicht man dagegen einen weißen Wagen, welcher in seiner Form einem Postwagen so nahe steht, wie das Kokosfett in seiner stofflichen Beschaffenheit dem Butterfett, gelb an, so wird niemand bestreiten können, daß er jenem dadurch ähnlich geworden ist. Wenn dem gegenüber der letzte Absatz des oben zitierten Reichsgerichtsurteils Wert darauf legt, daß der ganze „Komplex“ der wahrnehmbaren Erscheinungen in Betracht gezogen wird, so bleibt zu untersuchen übrig, welche wahrnehmbaren Erscheinungen denn bei dem Butterfett bzw. Margarinefett sonst noch in Betracht kommen. Es heißt in der Reichsgerichtsentscheidung, wie oben schon zitiert wurde:

„Die von der Revision angeführte Stelle der „Technischen Erläuterungen“ zum Entwurfe des Gesetzes sagen ausdrücklich:

> . . . Margarineschmalz ähnelt in Farbe, Aussehen, äußerer Beschaffenheit sowie dem Geruch und Geschmack dem . . . Butterschmalz. Unter der äußeren „Beschaffenheit" neben der Farbe, dem Aussehen usw. kann nicht wohl etwas anderes verstanden werden, als was die Strafkammer die Konsistenz und das Gefüge nennt. Wenn sie dagegen Farbe, Geruch und Geschmack für nicht entscheidend erklärt, so kann dies, falls diese Eigenschaften im gegebenen Falle weder für noch gegen die Schmalzähnlichkeit sprachen, was Tatsache, nicht für rechtsirrig erklärt werden. Ob nicht auch die innere stoffliche Beschaffenheit zur Begründung des Urteils hätte herangezogen werden können — . . ."

Aus dem aus den Technischen Erläuterungen herangezogenen Satze würde ja ohne weiteres erhellen, welches dieser Komplex der äußeren Erscheinungen ist, durch die ein Butterschmalz charakterisiert wird. Der Satz ist jedoch aus dem Zusammenhang herausgenommen und deshalb mißverstanden. Es heißt in den genannten „Technischen Erläuterungen" (Arb. aus dem Kais. Gesundheitsamt, Bd. XII, S. 593 ff.):

> „In Süddeutschland kommt die Butter meist im ungesalzenen Zustande auf den Markt. Da die ungesalzene Butter sich nur kurze Zeit hält, pflegt man aus ihr diejenigen Bestandteile, welche ihre leichte Zersetzlichkeit verursachen, das Wasser und die organischen Nichtfettstoffe, zu entfernen, und das reine Butterfett allein, das lange Zeit haltbar bleibt, zu verwenden.
>
> Das durch Auslassen oder Ausschmelzen der Butter gewonnene Fett bildet in Süddeutschland einen Handelsartikel und wird dort Schmelzbutter, Butterschmalz, Rindsschmalz, Kuhschmalz oder wohl auch einfach Schmalz genannt.
>
> Das Butterfett ist ein körnig-krystallinisches Fett, das die Farbe der Butter besitzt. Wird dasselbe durch Ausschmelzen der Butter bei niedriger Temperatur gewonnen, so behält es das Aroma der Butter bei. Häufig aber wird das Butterschmalz in wenig sorgfältiger Weise bei hoher Temperatur ausgeschmolzen; dann hat es kein Butteraroma mehr und riecht nicht selten brenzlich (angebrannt).
>
> Ähnlich wie die Margarine ein Ersatz für die Butter sein soll, wird namentlich in Mittel- und Süddeutschland eine dem Butterschmalz ähnliche Fettzubereitung dargestellt, die man als „Margarineschmalz" oder auch „Schmelzmargarine" bezeichnen kann.
>
> Die besseren Sorten Margarineschmalz werden in ähnlicher Weise hergestellt wie das Butterschmalz. Gute Margarine von butterähnlichem Geruch und Geschmack wird bei möglichst niedriger Temperatur (um das Butteraroma nicht zu vermindern) geschmolzen. Die geschmolzene Margarine bildet zwei Schichten: eine untere wässerige Schicht, die mit Käsestoff durchsetzt ist, und eine obere trübe Fettschicht. Nachdem sich die letztere geklärt hat, wird sie abgehoben und zur Krystallisation bei mittlerer Temperatur beiseite gestellt.

Das auf diese Weise gewonnene Margarineschmalz ähnelt in Farbe, Aussehen, äußerer Beschaffenheit sowie Geruch und Geschmack dem guten, sorgfältig hergestellten Butterschmalz. Bei der nicht selten schlechten Beschaffenheit des käuflichen Butterschmalzes geben sich die Fabrikanten von Magarineschmalz vielfach nicht die Mühe, diese Fettzubereitung auf dem vorher angegebenen umständlichen Wege durch Ausschmelzen von fertiger Margarine herzustellen.

Man schmilzt vielmehr verschiedene Fette und Öle bei niedriger Temperatur zusammen, mischt die nötige Menge Butterfarbe hinzu und läßt die Mischung krystallisieren. Neben Oleomargarin werden hierbei wohl auch die für die Margarinefabrikation dienenden Öle, Baumwollsamenöl, Sesamöl und Erdnußöl, vielleicht auch Neutral-Lard verwendet; nach Angaben von R. Sendtner kommen auch Margarineschmalzsorten vor, die Kokosnußfett enthalten. Über die Zusammensetzung dieser Margarinesorten ist nur wenig bekannt; bei der Einfachheit der Darstellung und den geringen Anforderungen, die an dieselben vielfach gestellt werden, darf man annehmen, daß zur Herstellung des Margarineschmalzes unter Umständen die verschiedensten pflanzlichen und tierischen Fette verwendet werden können. Das durch einfaches Färben und Krystallisieren von Fettgemischen gewonnene Margarineschmalz hat nur das äußere Ansehen des Butterschmalzes, besitzt aber kein Butteraroma.

Das Butterschmalz unterscheidet sich in seiner stofflichen Zusammensetzung ganz wesentlich von der Butter. Beide enthalten zwar dasselbe Fett, nämlich Milch- oder Butterfett; während aber das Butterschmalz reines Butterfett ist, bildet die Butter eine erstarrte Emulsion von Butterfett mit einer wässerigen Flüssigkeit, nämlich Magermilch, die größere Mengen Käsestoff sowie andere organische Stoffe und Mineralbestandteile enthält. Das Butterschmalz ist in reinem Zustande ein klar schmelzendes Fett und ähnelt in seiner stofflichen Zusammensetzung dem Schweineschmalz und anderen klar schmelzenden Fetten. Auch äußerlich unterscheidet sich das körnig-krystallinische Butterschmalz von der eine gleichmäßige, salbenartige Beschaffenheit zeigenden Butter. Dagegen haben Butter und Butterschmalz das eine, sie von allen übrigen Fetten Unterscheidende gemeinsam, daß sie das gleiche Fett, nämlich Milchfett enthalten."

Aus diesen Ausführungen der „Technischen Erläuterungen" geht hervor, daß Butterschmalz ebensowenig wie Margarineschmalz immer den gleichen Komplex von äußeren Erscheinungen zeigt. Geruch (Aroma) und Geschmack wechseln derart, daß sie zu einem Vergleich nicht herangezogen werden können. Es bleiben Farbe, äußere Beschaffenheit und innere stoffliche Beschaffenheit. Die Frage nach der Bedeutung der Farbe ist bereits oben ausführlich erörtert worden.

Es wäre nun das Aussehen, die äußere Beschaffenheit, worunter wohl der Aggregatzustand und die Konsistenz zu verstehen sind, zu betrachten. Der

Aggregatzustand ist bei dem gefärbten Kokosfett der gleiche wie beim Butterfett, beide sind feste Fette. Die Konsistenz des Butterfettes wechselt. Bei mittleren Temperaturen ist es streichbar, bei niederen Temperaturen wird es, wie jedes feste Fett, hart und bröcklich, bei Sommertemperatur wird es weich und zerfließt. Gefärbtes Kokosfett unterscheidet sich von Butterfett durch seine härtere Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur, es ist infolgedessen nicht streichbar; bei Sommerhitze zerfließt es ebensogut wie Butterfett, beide Fette können wohl im Winter in Form von Tafeln gehandelt werden, bei Sommerhitze jedoch nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Gefärbtes Kokosfett unterscheidet sich mithin von dem Butterfett durch seine harte Konsistenz bei mittlerer Temperatur. Da das gefärbte Kokosfett jedoch nur als Ersatz des billigsten Butterfettes, welches nicht zum Streichen auf Brot, sondern nur für Koch- und Bratzwecke verwendet wird, anzusehen ist, steht seine Konsistenz seiner Eigenschaft als Ersatzmittel für diesen Zweck nicht im Wege.

Was endlich die stoffliche Beschaffenheit betrifft, so ähnelt diese unbedingt derjenigen des Butterfettes. In den „Technischen Erläuterungen“ ist klar zum Ausdruck gebracht, was unter stofflicher Beschaffenheit zu verstehen ist:

„Das Butterfett ist in reinem Zustande ein klar schmelzendes Fett und ähnelt in seiner stofflichen Beschaffenheit dem Schweineschmalz und anderen klar schmelzenden Speisefetten.“

Auch das gefärbte Kokosfett ist ein klar schmelzendes Fett und ähnelt somit nach obiger Definition in dieser Beziehung dem Butterfett.

Als Momente zur Beurteilung der Ähnlichkeit von gefärbtem Kokosfett und Butterfett verbleiben mithin einzig und allein die Farbe, Konsistenz und stoffliche Beschaffenheit. In Farbe und stofflicher Beschaffenheit ähneln sich gefärbtes Kokosfett und Butterfett unzweifelhaft, abweichend verhalten sie sich bezüglich der Konsistenz. Farbe und stoffliche Beschaffenheit sind so markante Eigenschaften, daß sie unbedingt genügen, gefärbtes Kokosfett dem Butterfett als ähnlich an die Seite zu stellen. Würden sie sich auch in der Konsistenz ähneln, so wären sie nicht nur bis zu einem gewissen Grade, sondern zum Verwechseln ähnlich, eine Forderung, die das Margarinegesetz nicht stellt.

Daß gelb gefärbtes Kokosfett nach den obigen Ausführungen als butterfettähnlich anzusehen ist, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen. Daß es eine Zubereitung darstellt, steht außer Frage, denn das Kokosfett hat durch die Gelbfärbung eine Zubereitung erlitten. Daß sein Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt, steht gleichfalls fest.

Irrtümlicherweise ist nun von einigen Seiten der Passus des § 1, Abs. 2 des Margarinegesetzes: „.... Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt.“ — derart ausgelegt worden, daß eine Margarine wenigstens zum Teil aus Milchfett bestehen müsse. Selbst eine Entscheidung des Hanseatischen Ober-Landesgerichts vom 30. Mai 1901 stellt sich auf diesen Standpunkt. Die Gründe dieses Urteils seien zunächst im folgenden wiedergegeben:

„Vom Berufungsgerichte ist als erwiesen erklärt, daß die durch die Angeklagten in einem die Aufschrift „Kunstspeisefett“ tragenden Fasse feilgehaltene und verkaufte Ware im wesentlichen aus Talg, Baumwollsamenöl und Farbe besteht.

Nach dieser rein tatsächlichen, mithin auch für das Revisionsgericht maßgebenden Feststellung, handelt es sich weder um Margarine, noch um Butter oder Butterschmalz, sondern um ein Speisefett.

Die Meinung der Staatsanwaltschaft aber, daß die Ware trotzdem als Margarine zu bezeichnen sei, weil sie eine der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung darstelle, übersieht zunächst, daß das revidierte Gesetz betreffend den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897 sich nicht mehr wie das frühere Gesetz vom 12. Juni 1897 ausschließlich auf den Gegensatz zwischen Naturbutter und Margarine, sondern daneben auch noch auf Kunstspeisefett bezieht und, wie § 2 bestimmt, die Gefäße, in welchen solches Kunstspeisefett verkauft oder feilgehalten wird, die hierauf bezügliche Aufschrift tragen sollen. Ein Verstoß gegen diese Vorschrift würde mithin gerade dann in Frage kommen, wenn das Gefäß die Aufschrift „Margarine“ trüge, aber nicht diese Ware, sondern Speisefett enthält. Wie die Begründung zum Regierungsentwurf des jetzt geltenden Gesetzes ausspricht, sollte eine möglichst genaue Abgrenzung des Kreises derjenigen Nahrungs- und Genußmittel, welche dem Gesetze unterliegen, durch die Definition von Margarine, Margarinekäse und Kunstspeisefett erfolgen und wollte man damit jeden Zweifel darüber beseitigen, einerseits, daß die als Kochfett gebrauchte, geschmolzene oder ausgelassene Butter der Naturbutter gleich zu achten ist, andrerseits, daß die dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich aus Schweinefett besteht, als Kunstspeisefett zu bezeichnen sind (Verhandlungen des Reichstages 1895/97, Drucksachen, Bd. 1, Nr. 72, S. 295). Hiernach muß jetzt unterschieden werden zwischen Margarine als einer der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt, und Kunstspeisefett, als der dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschließlich aus Schweineschmalz besteht. Daneben kommt nach dem letzten Satz in Abs. 4 des § 1 noch in Betracht, daß von der für Kunstspeisefett bestimmten Verpflichtung unverfälschte Fette aus anderen Tieren oder aus Pflanzen ausgenommen sind. Ob nun von den Angeklagten die hier fragliche Ware, deren Fettgehalt weder der Milch noch dem Schweineschmalz entstammt, mit Recht als Kunstspeisefett bezeichnet wird, wie ihre Sachverständigen annehmen, ist hier nicht zu entscheiden, da ihnen nur zum Vorwurf gemacht werden soll, daß sie ihr Produkt nicht als Margarine bezeichnet haben, weil dasselbe sich als eine dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung darstelle.

Die Meinung der Revisionsbeschwerde nun, daß der im Gesetze enthaltene Rechtsbegriff der Ähnlichkeit sich nur auf das äußere Aus-

sehen beschränke, und, weil ein Speisefett äußerlich beim bloßen Anblick mit Butterschmalz verwechselt oder für letzteres gehalten werden kann, es sich um eine dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung handle, ist schon mit dem vorher dargelegten Gesetzeszweck unvereinbar, übersieht aber auch, daß nach dem Gesetzeswortlaut keineswegs alles, was der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlich ist oder so aussieht, als Margarine bezeichnet, sondern unter Margarine nur verstanden werden soll eine der Milchbutter oder dem Butterschmalze ähnliche Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Zum Begriff der Margarine gehört mithin, wie auch § 3, Abs. 2 des Gesetzes zeigt, die Verwendung und Verbindung gewisser Gewichtsteile von Milch oder Rahm mit Fetten anderer Art, und ein Speisefett, welchem Milch überhaupt nicht beigemischt ist, stellt sich in Wirklichkeit gar nicht als Margarine dar, kann als solche daher auch nicht bezeichnet werden.

Abgesehen hiervon, ist der Annahme des Berufungsgerichtes aber auch darin beizutreten, daß das Gesetz, wenn es von einer ähnlichen Zubereitung spricht, nicht bloß die äußerliche Erscheinung, sondern vielmehr noch die sonstigen Eigenschaften der Ware meint, welche durch den Geschmack und Geruch erkennbar werden. Indem das angefochtene Urteil von diesem weiteren Begriff der „ähnlichen Zubereitung" ausgeht, beruht es auf keinem Rechtsirrtum, und wenn es hierauf gestützt annimmt, daß das von den Angeklagten verkaufte Speisefett keine dem Butterschmalze ähnliche Zubereitung darstellt, hat es eine der Gesetzesnorm entsprechende und durch keinen Rechtsirrtum beeinflußte Feststellung getroffen, welche zur Freisprechung der Angeklagten führen mußte."

Daß dieses Urteil rechtsirrtümlich ist, liegt klar auf der Hand. Eine gelb gefärbte Fettzubereitung kann auf keinen Fall als schweineschmalzähnlich bezeichnet werden, denn unter Schweineschmalz versteht man ein weißes Fett. Daß Geschmack und Geruch für die Beurteilung der Butterfettähnlichkeit nicht maßgebend sind, haben wir unter Zitierung der betreffenden Stellen aus den „Technischen Erläuterungen" bereits klargestellt. Wenn die Entscheidung endlich aus dem § 1, Abs. und § 3, Abs. 2 des Margarinegesetzes die Folgerung herleitet, zum Begriff der Margarine gehöre die Verwendung und Verbindung gewisser Gewichtsteile von Milch oder Rahm mit Fetten anderer Art, so entspricht dies weder dem Wortlaut noch dem Sinne des Gesetzes, noch aber dem Wortlaut und dem Sinne der „Technischen Erläuterungen".

Wir zitierten aus letzteren bereits oben Seite 322 einen Passus, aus welchem klar hervorgeht, daß nur die besten Sorten Margarineschmalz unter Verwendung von Milch und Rahm hergestellt werden, daß die geringeren jedoch einfach durch Mischen der betreffenden Fette gewonnen werden. Würde ein Fabrikant bei der Herstellung von Margarineschmalz durch einfaches Mischen bzw. Zusammenschmelzen von Fetten Butterfett verwenden, so würde er sogar gegen den § 3, Abs. 2 des Margarinegesetzes verstoßen, denn gestattet ist nur die Verwendung von Milch und Rahm in

beschränktem Umfange, verboten dagegen die Vermischung von Butter oder Butterschmalz mit Margarine oder anderen Speisefetten.

Wäre die Forderung der Verwendung von Milch oder Rahm berechtigt, so würde sogenannte Wassermargarine, welche ohne Verwendung von Milch und Rahm nur mit Wasser emulgiert wird, nicht unter den Begriff Margarine fallen; dies ist aber natürlich nicht der Fall, wie aus dem die Wassermargarine betreffenden Passus der „Technischen Erläuterungen" hervorgeht, welcher weiter unten bei der Besprechung der eigentlichen Margarine (im Gegensatz zum Margarineschmalz) zitiert werden soll.

Im Gegensatz zu dem zitierten Urteil des hanseatischen Oberlandesgerichts stehen übrigens die Urteile des Schöffengerichts Solingen vom 3. Dezember 1901, des Landesgerichts zu Elberfeld vom 29. November 1901 und des Landesgerichts Hamburg vom 2. August 1905.

Gelb gefärbtes Kokosfett ist mithin eine dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Es ist daher „Margarine" im Sinne des Gesetzes vom 15. Juni 1897 und muß bezüglich der Bezeichnung, des Zusatzes von Sesamöl etc. den Anforderungen dieses Gesetzes entsprechen.

Die bisherigen Darlegungen bezogen sich auf Kokosfett[1]), dessen Zubereitung ausschließlich in der Färbung bestand, das aber noch die Konsistenz des gewöhnlichen Kokosfettes besitzt, und welchem außer der Farbe keine weiteren Zusätze gemacht sind.

Es kommen jedoch auch gefärbte Kokosfette auf den Markt, welchen außerdem durch irgendwelche Manipulation, sei es durch mechanische Behandlung, sei es durch den Zusatz von Öl, sei es durch ein kombiniertes Verfahren, eine Konsistenz verliehen ist, die derjenigen des Butterfettes außerordentlich ähnlich ist.

Derartige Zubereitungen sind in Farbe, Konsistenz und stofflicher Beschaffenheit dem Butterschmalz sehr ähnlich, zum Teil täuschend ähnlich. Sie sind daher gleichfalls als Margarine im Sinne des Gesetzes vom 15. Juni 1897 zu bezeichnen.

Handelte es sich bisher um Zubereitungen, welche dem Butterschmalz ähnlich sind, so gelangen wir jetzt zur Besprechung derjenigen Produkte, welche der Milchbutter ähnlich sind. Zu diesem Zwecke ist zunächst eine Betrachtung der charakteristischen Eigenschaften der Milchbutter erforderlich. In den erwähnten „Technischen Erläuterungen" heißt es Seite 555:

> „Die Butter unterscheidet sich von den übrigen Speisefetten wesentlich dadurch, daß sie nicht nur aus Fettstoffen besteht, sondern eine erstarrte Emulsion von Milch- oder Butterfett mit einer gewissen Menge Magermilch (meist saurer, bei Süßrahmbutter von süßer)

---

[1]) Die sich auf das Kokosfett beziehenden Ausführungen gelten naturgemäß in gleicher Weise für das dem Kokosfett so ähnliche Palmkernfett.

bildet, die in dem Butterfett in feinster und gleichmäßiger Verteilung vorhanden ist. Um aus den gewöhnlichen Fetten eine butterähnliche Fettzubereitung zu machen, ist es notwendig, die Fette mit einem der vorhergenannten Milchpräparate zu einer Emulsion zu verarbeiten . . . . ."

Ein Hauptmerkmal der Butter, welches sie von allen anderen Speisefetten unterscheidet, ist mithin die stoffliche Beschaffenheit; die Butter stellt eine starre Emulsion, d. h. ein erstarrtes, äußerst inniges Gemisch von Fett mit einer wässerigen Flüssigkeit (Magermilch) dar. Eine Zubereitung, welche der Butter ähnlich sein soll, muß mithin in erster Linie diese stoffliche Beschaffenheit besitzen. Eine Imitation der Butter braucht jedoch nicht notwendig mit Milch hergestellt zu sein, die Emulgierung kann auch mit einer anderen wässerigen Flüssigkeit oder mit Wasser allein bewirkt sein, wie aus folgendem Passus der „Technischen Erläuterungen" hervorgeht:

> „Um ein flüssiges Fett in einen emulsionsartigen Zustand überzuführen, bedarf man weder der Milch noch eines Milchpräparates; hierzu genügt schon Wasser, das man nur mit dem Fett innig zu vermischen hat. Eine derartige Emulsion hat aber keine Spur eines butterähnlichen Geruches und Geschmackes, sondern, da das Wasser geruch- und geschmacklos ist, den der angewandten Fette.
>
> Da die Behauptung aufgestellt worden war, man könne auch ohne Verwendung von Milch durch Emulgieren der Fette mit Wasser eine „Margarine", d. h. eine butterähnliche Fettzubereitung, herstellen, wurde seitens des Kaiserlichen Gesundheitsamtes in einer Margarinefabrik ein dahin gehender Versuch angestellt, d. h. es wurde ein Gemisch von Fetten und Ölen nach Zusatz von Butterfarbe mit Wasser gekirnt, gesalzen und geknetet. Es wurde ein Produkt erhalten, das in seiner äußeren Beschaffenheit von Naturbutter nicht zu unterscheiden war.
>
> Wie vorauszusehen war, hatte es aber weder einen Geruch, noch einen Geschmack, der irgendwie an Butter erinnerte; die „Wassermargarine" hatte nur den Geruch der zu ihrer Herstellung verwendeten Fette.
>
> Bemerkenswert ist, daß derartige Wassermargarine in einigen Margarinefabriken tatsächlich gewerbsmäßig hergestellt wird. Soweit dem Gesundheitsamte bekannt ist, kommt sie in ungesalzenem Zustande in den Handel und wird ausschließlich an Bäcker geliefert, da sie zum Streichen auf Brot wegen des mangelnden Aromas wenig geeignet ist."

Aus diesem Zitat geht nicht nur klar hervor, daß ein nur mit Wasser hergestelltes Produkt gleichfalls unter den Begriff Margarine fällt, sondern ferner, daß auch Produkte von nicht butterähnlichem Geschmack und Geruch der Milchbutter so ähnlich sein können, daß sie in ihren äußeren Eigenschaften nicht von derselben zu unterscheiden sind.

Scheinbar nicht ganz im Einklang hiermit sagen die „Technischen Erläuterungen“ in demselben Kapitel 4 kurz vorher folgendes:

> Nach Maßgabe des § 1, Abs. 2 des vorliegenden Gesetzentwurfes sind unter dem Namen „Margarine“ alle der Milchbutter (oder dem Butterschmalz) ähnlichen Zubereitungen zusammengefaßt, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Butter entstammt. Damit eine Fettzubereitung der Milchbutter ähnlich sei, müssen drei Bedingungen erfüllt sein:
>
> 1. Sie muß die stoffliche Beschaffenheit der Milchbutter haben, d. h. sie muß eine erstarrte Emulsion eines oder mehrerer Fette mit einer wässerigen Flüssigkeit sein. Wie schon erwähnt, unterscheidet sich die Butter wesentlich von allen anderen Speisefetten dadurch, daß sie eine erstarrte Emulsion von Milchfett mit Magermilch darstellt. Die eigenartige stoffliche Beschaffenheit bedingt mehrere Vorzüge, welche die Butter vor anderen Fetten hat, so z. B. die Fähigkeit, sich besser als alle anderen Fette auf das Brot usw. streichen zu lassen, die Formbarkeit (Plastizität), die es ermöglicht, die Butter in jeder beliebigen Weise zu formen. Die in feinster Verteilung in der Butter enthaltene Magermilch ist ein wesentlicher Bestandteil der Butter; er macht erst das Milchfett oder Butterfett zur eigentlichen Butter.
>
> 2. Die Fettzubereitung muß einen butterähnlichen Geruch und Geschmack haben. Der eigenartige Geruch und Geschmack ist eine charakteristische Eigenschaft der Milchbutter, durch den sie sich von den übrigen Speisefetten wesentlich unterscheidet.
>
> 3. Die Fettzubereitung muß eine butterähnliche Farbe haben; die gelbliche Farbe ist, trotzdem sie innerhalb gewisser Grenzen schwankt, für die Butter charakteristisch.

Wenn diese Zeilen nicht ganz im Einklang mit dem vorhergehend Zitierten stehen, indem sie beispielsweise für die Butterähnlichkeit einen butterähnlichen Geruch und Geschmack erforderlich erachten, während in dem vorhergehenden Zitat doch gesagt war, daß die Wassermargarine, welche in ihrer äußeren Beschaffenheit nicht von Naturbutter zu unterscheiden sei, dennoch weder deren Geruch noch Geschmack besitze, so ist das wohl so aufzufassen, daß damit nur der höchste Grad der Ähnlichkeit gekennzeichnet sein soll. Eine Margarine von den soeben geschilderten Eigenschaften wäre der Butter so täuschend ähnlich, man kann sagen äußerlich vollkommen gleich, daß sie nur auf Grund schwieriger chemischer Untersuchungen von ihr unterschieden werden könnte. Da das Gesetz aber nur eine Ähnlichkeit, nicht aber eine äußere völlige Gleichheit verlangt, so darf man ohne Zweifel auch dann eine Fettzubereitung als butterähnlich ansprechen, wenn sie einen Teil der zur Butterähnlichkeit erforderlichen wesentlichen Merkmale besitzt.

Daß sich jene Beschreibung einer äußerlich vollkommen buttergleichen Margarine in der Tat nur auf die feinste im Handel vorkommende

Margarine, also auf eine Ideal-Margarine bezieht, geht auch aus folgendem Passus der „Technischen Erläuterungen“ hervor.

„Die Technik der Margarinefabrikation hat sich im Laufe der Jahre so vervollkommnet, daß die gegenwärtig in den Handel kommenden feineren Margarinesorten der Naturbutter täuschend ähnlich sehen; es ist kaum möglich, beide Erzeugnisse auf Grund der äußeren Beschaffenheit (Aussehen, Konsistenz, Farbe usw.) zu unterscheiden. Selbst die Prüfung auf Geruch und Geschmack, die Kostprobe, führt in der Regel zu keinem bestimmten, entscheidenden Ergebnis. Es kann zwar zugestanden werden, daß manche praktischen Sachverständigen, wie Butterhändler und sonstige Butterinteressenten, die sich durch langjährige Erfahrungen ein besonders feines Unterscheidungsvermögen für Butter und Margarine angeeignet haben, imstande sind, beide Erzeugnisse stets mit einer gewissen Sicherheit durch die Kostprobe zu unterscheiden. Dem großen Publikum, den Käufern stehen solche Erfahrungen nicht zu Gebote. Alle praktischen Sachverständigen, auch die Margarinefabrikanten, sind darin einig, daß die Margarine in bezug auf Feinheit des Geruches und Geschmackes mit den feinen Buttersorten nicht in Wettbewerb treten kann und von dieser weit übertroffen wird; mit den geringen Buttersorten kann sie dagegen den Vergleich sehr wohl aushalten.

Dieser Umstand ist für die Beurteilung des unlauteren Wettbewerbes der Margarine gegenüber der Naturbutter nicht ohne Bedeutung. Die Margarine tritt aus dem angeführten Grunde nur als Konkurrent der billigeren Buttersorten auf. Die Käufer dieser Butter kennen meist das Aroma und den Geschmack der feinen Butter nicht, und wenn sie damit vertraut sind, so sehen sie im Hinblick auf den billigen Preis der geringeren Buttersorten absichtlich davon ab. Die Ähnlichkeit dieser letzteren und der Margarine macht es dem Käufer meist unmöglich, beide Fette voneinander zu unterscheiden.“

Es geht aus dem Inhalt dieses Absatzes hervor, daß der Geruch und Geschmack der feinen Butter nicht maßgebend sein kann, da diese Eigenschaften den Käufern billigerer Buttersorten zum Teil unbekannt, zum Teil gleichgültig sind.

Die Butter dient, je nach ihrer Qualität, bekanntlich einesteils zum Streichen des Brotes, andernteils zum Zubereiten (Kochen, Braten, Backen). Für den ersteren Zweck ist ihre plastische Beschaffenheit, ihre Streichbarkeit unentbehrlich, während man bei der Koch- und Bratbutter in vielen Fällen auf diese Streichbarkeit verzichten könnte. Nicht bei der Butter, wohl aber bei der Margarine hat man es nun in der Hand, dem Produkte jede beliebige Konsistenz zu verleihen. Die Anforderungen, welche der Konsument an ein Ersatzmittel für Bratbutter stellt, beziehen sich in letzter Linie auf die butterähnliche Konsistenz, vielmehr wird hauptsächlich Wert darauf gelegt, daß das Produkt sich beim Braten so

verhält wie die Naturbutter, daß es bräunt und schäumt. Dieser Umstand hat neuerdings einzelne Fabrikanten veranlaßt, eine regelrechte Margarine aus Kokosfett herzustellen, derselben jedoch eine harte Konsistenz zu geben, dabei ihre beim Braten in jeder Beziehung butterähnliche Eigenschaften auf der Etikette zu betonen. Es würde keineswegs im Sinne des Margarinegesetzes liegen, ein derartiges Produkt, dessen härtere Konsistenz bei seiner sonstigen stofflichen und äußeren butterähnlichen Beschaffenheit in keiner Weise seine Verwendbarkeit als Buttterersatzmittel für Bratzwecke beeinträchtigt, nicht als Margarine anzusehen.

Welche wesentlichen Eigenschaften muß nun wohl eine Fettzubereitung haben, um als butterähnlich gelten zu können?

1. Zweifellos ist als erstes Erfordernis die Gleichheit der stofflichen Beschaffenheit mit derjenigen der Milchbutter zu betrachten.

Butter ist (abgesehen von ihrem Ersatzmittel, der Margarine) das einzige Speisefett welches aus einem innigen Gemisch, einer erstarrten Emulsion, von Fett und Wasser besteht. Butter trennt sich allein von allen übrigen Speisefetten beim Schmelzen in eine wässerige und eine fettige Schicht.

2. Als zweites Erfordernis ist die Farbe zu betrachten. Hier gilt das gleiche, oben für das Butterschmalz Gesagte. Mag die Farbe der Butter auch wechseln, in der Regel ist sie deutlich gelb, die gelbe Farbe ist ein charakteristisches Merkmal, welches Butter und Butterfett von allen übrigen bekannten Speisefetten unterscheidet; diese sind in der Regel weiß und besitzen nur in Ausnahmefällen schwach gelbliche Färbungen.

Daß die Butter eine gelbe Färbung besitzt, ist für das Publikum ein so wesentliches Merkmal, daß es in manchen Gegenden die schwachgelbe Winterbutter zurückweist und die Produzenten somit indirekt zur künstlichen Gelbfärbung derselben zwingt.

Die stoffliche Beschaffenheit und die Farbe sind zwei derart charakteristische Merkmale, daß sie es gestatten, die Butter ohne weiteres von allen anderen Speisefetten zu unterscheiden.

Hat ein natürliches Fett stoffliche Beschaffenheit und Farbe der Butter, so ist gar kein Zweifel möglich, daß es sich nur um Butter handeln kann. Niemand würde auch nur einen Augenblick zögern, ein Naturprodukt von diesen Eigenschaften als Butter anzusprechen, selbst wenn es beispielsweise durch die Einwirkung von Kälte so hart gemacht worden wäre, daß es keine Spur von der Konsistenz der Butter mehr hätte.

Ein Produkt, welches mithin stoffliche Beschaffenheit und Farbe der Butter besitzt, kann nur als Margarine im Sinne des Gesetzes vom 15. Juni 1897 angesprochen werden. Es ist unzweifelhaft der Butter bis zu einem gewissen Grade ähnlich. Hat es außerdem noch die Konsistenz, vielleicht auch Geruch und

Geschmack der Butter und noch sonstige butterähnliche Eigenschaften, so wird sich die Ähnlichkeit bis zur äußersten Ähnlichkeit, bzw. bis zur absoluten äußeren Gleichheit steigern.

---

80. Untersuchung von Wasser- und Salzproben des Great Salt Lake in Utah, U. S. of N. A.

Von H. Thoms.

Zu den West-Territorien der Vereinigten Staaten gehört das westlich von Colorado gelegene, gebirgige und mit breiten Tälern ausgestattete Utah-Territory mit dem Großen Salz-See und der daran gelegenen Great Salt Lake City, der Zentrale der Mormonen. Auf der Rückreise von Nicaragua hat mein früherer Schüler, Herr Apotheker H. Schloten, dem Salzsee und seiner City einen Besuch abgestättet und mir von dort Proben des Seewassers und des daraus gewonnenen Salzes, sowie eine gummöse Substanz mitgebracht, welche er an den Ufern des großen Salzsees fand.

Wie Herrn Schloten an Ort und Stelle versichert wurde, sollte das Seewasser bei einem spezifischen Gewicht von 1.107 einen Gehalt von 22% Natriumchlorid aufweisen. Eine Vegetation konnte in direkter Nähe des Sees nicht bemerkt werden. Die einzigen Spuren einer solchen scheinen Herrn Schloten die vorstehend erwähnten gummiartigen Bröckchen zu sein. Die Salzproben kaufte er in einer Badeanstalt zu Saltair Beach.

Ich übertrug die Analyse der genannten Produkte meinem Assistenten Herrn Dr. J. Kochs, der mir darüber den folgenden Bericht erstattete:

1. Seewasser.

Spez. Gew. 1.2206. Farb- und geruchlos, völlig blank. Die Analyse ergab: In 100 ccm waren enthalten:

24.63% $NaCl$
5.45% KCl
3.30% $MgCl_2 + 6H_2O$
5.71% $SO_4Mg + 7H_2O$.

Kalkverbindungen waren nicht vorhanden. Das Wasser ist also ganz enorm mit Salzen überladen und übertrifft der Gehalt noch die Angaben der Einheimischen. Herr Apotheker Harms in Salt Lake City teilte mir seinerzeit mit, daß das Seewasser im Staate Utah häufig zum Besprengen der Straßen und Eisenbahnstrecken zwecks Vertilgung von Unkräutern und zur Verhütung von Staub Verwendung finde.

2. Salzproben.

Dieselben bestanden teils aus wohlausgebildeten zusammenhängenden Würfeln, teils aus rein weißen, festen, kristallinischen Massen. Geschmack salzig mit wenig bitterem Nachgeschmack, wie er dem Kochsalz, welches etwas Chlormagnesium enthält, eigen ist.

Die Analyse einer Durchschnittsprobe ergab:

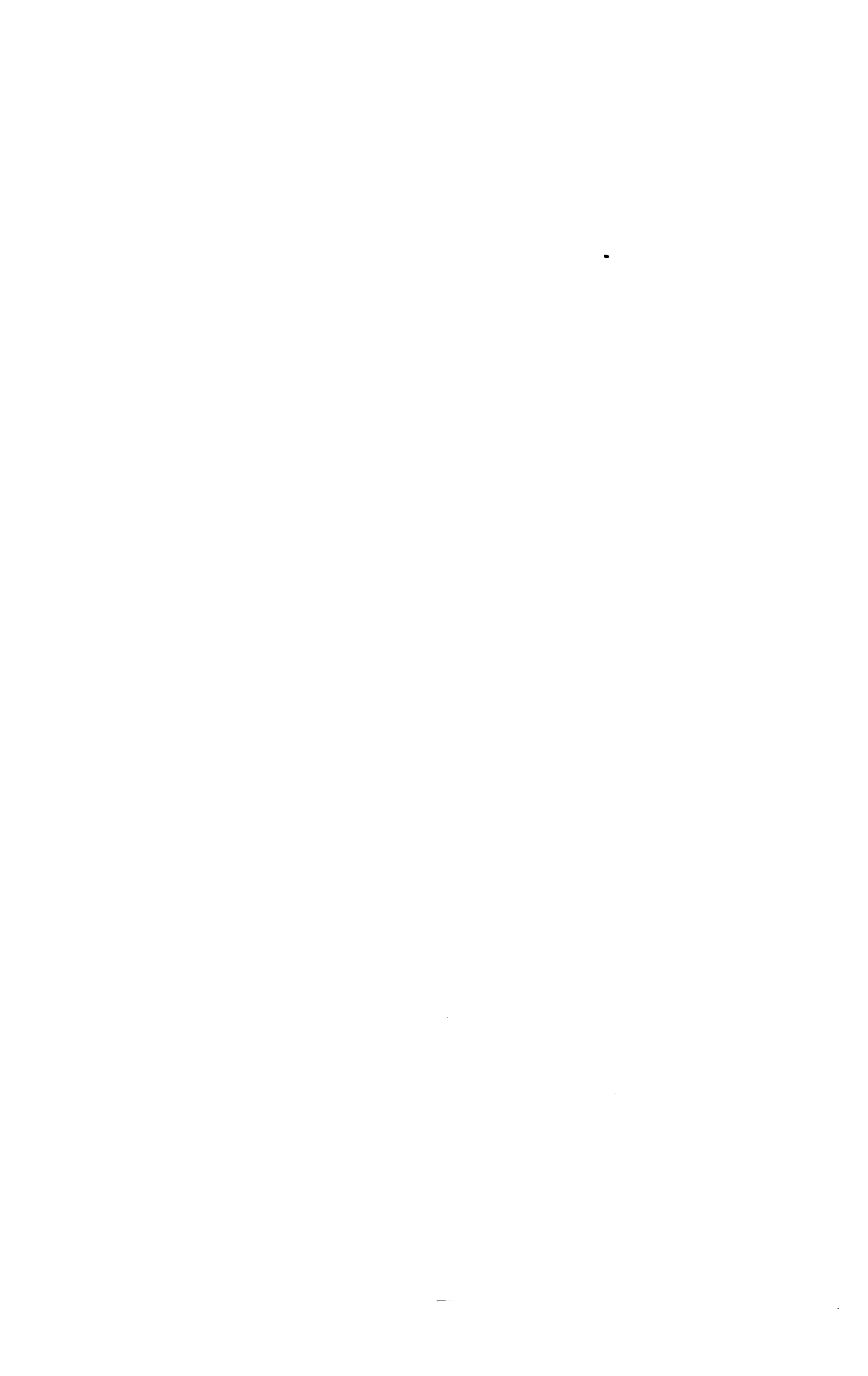
97.27% $NaCl$
0.60% $MgCl_2 + 6 H_2O$
1.39% $SO_4Mg + 7 H_2O$
0.16% SO_4Ca
0.01% Unlösliches.

Brom und Lithium waren nicht nachweisbar.

3. Gummiartige Brocken.

Konglomerat aus Salzbrocken, Sandkörnchen und einer olivbraunen, schleimigen Masse mit intensivem Geruch nach Trimethylamin. Die schleimigen Substanzen wurden in Wasser aufgeschlemmt, sie bestanden aus unzähligen Exemplaren einer Salzwasseralge von rundlicher Form, die meist einzeln oder zu zweien vorkam. Ein anderer Typus wurde nicht gefunden.

VIII. Apparate.



81. Einfache Vorrichtung zur Kühlung mit Wasser von bestimmtem Wärmegrade.[1])

Von W. Lenz.

Zeisel[2]) empfiehlt bei seinem bekannten Verfahren zur Bestimmung von Methoxyl in organischen Verbindungen die Anwendung eines mit Wasser von 50—60° (nach Meyer 40—50°) gespeisten Rückflußkühlers. Benedikt und Grüssner[3]) erhöhten den Wärmegrad des Kühlwassers auf etwa 70°, um auch Äthyl- sowie Isopropyljodid mit zu bestimmen. Benedikt und Bamberger[4]) fanden dann bei ihren Versuchen zur Bestimmung des Lignins in Holzarten, daß die Anwendung eines Kühlwassers von 80—90° notwendig sei, um auch die geringen Mengen höherer Alkyljodide zu erhalten, und Leo Ehmann[5]) gab einen für die einschlägigen Bestimmungen geeigneten Thermostaten an. Dagegen benutzten Hewitt und Moore[6]) zur Alkoxylbestimmung an Stelle des Rückflußkühlers und des mit Phosphor beschickten Waschgerätes einen Linnemannschen Destillationsaufsatz, dessen oberster Teil bei Methoxylbestimmungen 20—25°, bei Äthoxyl 27° heiß sein soll. Der hierbei verwendete Zersetzungskolben besitzt 150—200 ccm Fassungsvermögen und soll bei Methoxyl auf 130°, bei Äthoxyl auf 140° erhitzt werden. Schließlich bezeichnet M. J. Stritar[7]) unter Berufung auf Herzig[8]) den Warmwasserkühler überhaupt als entbehrlich. Für seine „Bestimmungen nach dem Jodidverfahren" (Methoxyl, Äthoxyl, Propoxyl und Glyzerin) hat Stritar ein eigenes Gerät ersonnen, das noch einfacher ist als das von S. Zeisel und R. Fanto[9]) für einschlägige Zwecke angegebene. Beide Geräte stehen unter Musterschutz und sind von P. Haack, Wien IX/3, Garelligasse 4, zu beziehen. An den Warmwasserkühlern hatte Stritar auszusetzen, daß sie bei eintretender Verschmutzung nicht leicht zu reinigen seien; das hat ihn zur Anwendung eines eigenen Gerätes geführt, bei dem der Kühler entbehrlich ist.

---

[1]) Ber. d. D. pharm. Ges., 1906, Heft 7, S. 279..

[2]) Monatshefte für Chemie, **6**, 989; **7**, 460; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen. Berlin, Springer, 1903, S. 488—501.

[3]) Chemiker-Ztg., **13**, 872; Zeitschr. für analyt. Chemie, **29**, 362.

[4]) Monatshefte für Chemie, **11**, 260; Zeitschr. für analyt. Chemie, **30**, **636**.

[5]) Chemiker-Ztg., **14**, 1764; Chem. Zentral-Blatt, 1891, I, S. 289.

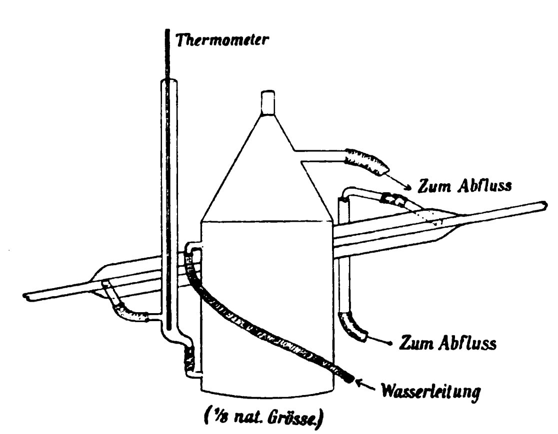
[6]) Journal of the Chemical Society, **81**, 318; Zeitschr. für analyt. Chemie, **42**, 60.

[7]) Zeitschr. für Chemie, 42, 579.

[8]) Bericht über den III. Internat. Kongreß für angew. Chemie, 1898. Wien 1898, III, 66.

[9]) Zeitschr. für analyt. Chemie, **42**, 554. Auch Albert Hesse hat einen eigenen Apparat zur Methoxylbestimmung angegeben (Ber. d. D. chem. Gesellsch., **39**, I, 1142), auf den hier ebenfalls Bezug genommen wird.

So gut ein derartiges Sondergerät für bestimmte Zwecke auch sein mag, so ist es doch nicht allgemein verwendbar. Wer nur selten eine Alkoxylbestimmung auszuführen hat, wird stets die Anwendung einer Zusammenstellung aus vorhandenen Geräten vorziehen; für Unterrichtszwecke ist diese geradezu geboten. An den meisten Arbeitsstätten wird zurzeit die Alkoxylbestimmung wohl immer noch nach den ursprünglichen Zeiselschen Angaben ausgeführt, nur zur Speisung des Kühlers mit warmem Wasser dienen die verschiedensten Vorrichtungen, die mehr oder minder befriedigen. Ich bediene mich seit Jahren der in beistehender Abbildung dargestellten Vorrichtung, die ausgezeichnet arbeitet, insbesondere die Anwendung von 80—90° heißem Kühlwasser leicht gestattet und dabei aus Bestandteilen zusammengesezt ist, die in jedem chemischen Laboratorium vorrätig oder leicht anzufertigen sind. Als Warmwasserkessel dient eine gewöhnliche Dampfkanne, deren Wasserstandsrohr man entfernt hat. Die untere, für das Wasserstandsrohr bestimmte Öffnung verbindet durch ein Glasrohr mit Ansatz und zwei möglichst kurze Gummischläuche die Dampfkanne (Wasserkanne) mit dem Kühler. In das gleichzeitig als Wasserstandszeiger dienende Glasrohr hängt man von oben ein Thermometer, dessen Quecksilbergefäß von dem nach dem Kühler strömenden Wasser umspült wird und daher dessen Wärmegrad anzeigt. Durch den oberen, ursprünglich für das Wasserstandsrohr bestimmten Rohransatz der Dampfkanne leitet man aus der Wasserleitung Wasser in die Kanne. Dieses Wasser wird in der Dampfkanne erhitzt, geht dann durch den Kühler und fließt aus einem mit dem oberen Ende des Kühlmantels verbundenen Glasrohransatze in ein weiteres, zum Abflusse führendes Glasrohr. Der oberste, bei der Verwendung als Dampfkanne zur Ableitung des Dampfes bestimmte Rohrstutzen der Kanne dient für Fälle plötzlichen unbeabsichtigten Wasserzuflusses als Überlaufrohr und leitet zum Abfluß. Durch die oberste Öffnung der Dampfkanne kann man einen Thermoregulator einführen, doch ist dessen Anwendung nicht erforderlich, weil die Regelung des Wärmegrades einerseits durch die Heizflamme, andrerseits durch den Wasserzufluß ohne besondere Mühe so genau geschehen kann, wie es wünschenswert ist. Das Ganze ist leicht zusammenzustellen, übersichtlich und leicht zu reinigen.



(⅛ nat. Grösse)

Sachregister.

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

A.

B.

C.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie. in Wien.



